

## 明 細 書

## プロピレン系ランダム共重合体及びその用途

## 5 技術分野

本発明はプロピレン系ランダム共重合体およびその用途に関し、さらに詳しくは低融点、高分子量であり、かつノルマルデカン可溶部量が少ない新規なプロピレン系ランダム共重合体、その製造法およびこれから得られる成形体に関する。

10

## 背景技術

プロピレン系ランダム共重合体は優れた物理的性質を有しているため、広範な用途において用いられている。例えば、プロピレン系ランダム共重合体は包装用フィルムとして広く使用されているが、包装フィルムの分野では低温ヒートシール性が要求される場合がある。低温ヒートシール性を改良させるためにはプロピレン系ランダム共重合体の低融点化が必要である。特開平 2-173015 号公報では、インデニル基、置換インデニル基及びその部分水素化物から選ばれた 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物とアルミノオキサンとから調製されるプロピレン系ランダム共重合体が提案されている。前記公報のプロピレン系ランダム共重合体は確かに低融点ではあるが、低結晶性かつ低分子量成分が多く、フィルムの耐ブロッキング性に劣るという問題があった。

特開平 9-110934 号公報においては、キラルなメタロセン化合物とアルミノキサンとからなるプロピレン系ランダム共重合体が開示されている。同公報に開示された方法に従えば、低融点プロピレン系ランダム共重合体の製造はできるが、キラルなメタロセン化合物調製時に副生する非キラルなメソ体メタロセンによりアタクチックポリマーが副生する結果、フィルムの耐ブロッキング性低下したり、加熱処理後にヘイズが低下するという問題があった。

特表平 8-504457 号公報では、キシレン可溶分量の少ない低融点プロピレ

ン単独重合体が提案されているが、プロピレン単独重合体である為、フィルムでの耐衝撃性に劣るという問題があった。

### 発明の開示

- 5 本発明は上記のような問題が解消されたプロピレン系ランダム共重合体およびこれから得られる成形体に関し、さらに詳しくは低融点、高分子量であり、かつ低ノルマルデカン可溶分量であるプロピレン系ランダム共重合体および該共重合体から得られるフィルム等の成形体に関する。

すなわち、本発明は

- 10 ■プロピレン系ランダム共重合体(Z)、該共重合体(Z)の一形態である特異的なモルホロジーを有するプロピレン系ランダム共重合体粒子(Z')及びこれらの製造方法、並びに

■前記プロピレン系ランダム共重合体(Z)ないしプロピレン系ランダム共重合体粒子(Z')から得られるフィルム等の成形体に関する。

- 15 本発明のプロピレン系ランダム共重合体(Z)は、下記[1]～[4]の特性を同時に満たすプロピレン系ランダム共重合体、好ましくは[1]～[5]の特性を同時に満たすプロピレン系ランダム共重合体である。

[1] プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分(a)の濃度(Pa, mol%)、並びにエチレン(b)および炭素数が4～20であるα-オレフィン(c)から選ばれる1種以上のオレフィンに由来する骨格濃度(Px, mol%)が以下の関係式(Eq-1)～(Eq-3)を満たす。

$$85 \leq Pa < 100 \quad \text{----- (Eq-1)}$$

$$0 < Px \leq 15 \quad \text{----- (Eq-2)}$$

$$Pa + Px = 100 \quad \text{----- (Eq-3)}$$

- 25 [2] プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分(a)の濃度(Pa, mol%)と、示差走査熱量計によって測定した融点(Tm)が式(Eq-4)を満たす。

$$135 - 4 \times (100 - Pa) < Tm < 165 - 4 \times (100 - Pa) \quad \text{----- (Eq-4)}$$

[3] 2,1-挿入および1,3-挿入の異種結合の合計量が0.2 mol%以下である。

[4] n-デカン( $nC_{10}$ )に可溶な成分量が 2.0 wt% 以下である。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体(Z)の好ましい態様は、前記[1]～[4]の要件に加えて、下記要件[5]を満たすプロピレン系ランダム共重合体である。

5 [5] DSC で求められた融点( $T_m$ )が 140℃ 以下である。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体粒子(Z')は、前記プロピレン系共重合体の一形態であって、最外殻に存在する第 1 表皮層[L1]、第 1 表皮層に内接する第 2 表皮層[L2]、および第 2 表皮層内部の核部[L3]から構成される 3 層構造のプロピレン系重合体粒子であって、核部[L3]の、金属酸化物

10 染色後超薄切片の透過型電子顕微鏡(TEM)写真(倍率 4000 倍)において、粒子径が 3  $\mu m$  以上の染色成分が観測されないことを特徴とするプロピレン系重合体粒子である。

本発明のプロピレン系重合体粒子の好ましい態様は、第 1 表皮層[L1]がポリエチレンであり、第 2 表皮層[L2]の、DSC で測定される融点( $T_m$ )が 130℃ 以上を満たすポリプロピレンであり、核部[L3]がプロピレン単独重合体、又はプロ  
15 ピレン並びに、エチレンおよび炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体であるプロピレン系重合体粒子(Z'')である。

本発明のプロピレン系重合体粒子の更に好ましい態様は、第 1 表皮層のポリ  
20 エチレンの極限粘度[ $\eta$ ]が 3(g/dl)以上、密度が 910(kg/m<sup>3</sup>)以上であり、第 2 表皮層のポリプロピレンの極限粘度が[ $\eta$ ]が 0.5～5(g/dl)の範囲にあるプロピレン系重合体粒子(Z''')である。

前記プロピレン系ランダム共重合体粒子(Z'')または(Z''')は、次の三つの  
25 工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を、メタロセン触媒存在下で順次実施することにより得られる。

工程[P-1]; エチレンを重合して前重合体[P<sub>1</sub>]を製造する工程。

工程[P-2]; 5～40℃の温度にて前記の前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下で、プロピレン  
を 50～20,000g/g-cat となる量を重合して予重合体[P<sub>2</sub>]を製造  
する工程。

工程[P-3]; 予重合体[P<sub>2</sub>]の存在下でプロピレン単独重合するか、またはプロピレン並びに、エチレンおよび炭素数 4 以上の α-オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを共重合してプロピレン系重合体[P<sub>3</sub>]を製造する工程。

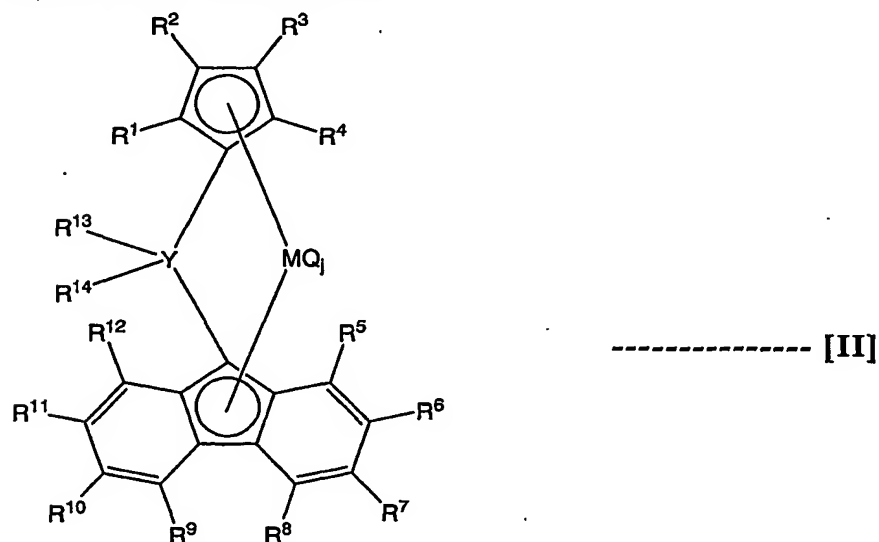
- 5 上記の工程[P-1]で製造された前重合体[P<sub>1</sub>]は、炭素数 5~12 の脂肪族または脂環族炭化水素で洗浄されていることが好ましく、また前記の工程[P-1]、工程[P-2]および工程[P-3]から選ばれる少なくとも一つの工程が、下記一般式[I]で表わされるポリオキシアルキレン系化合物の共存下で行われることが好ましい。



(上記一般式[I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基および炭素数 1~20 のアシル基から選ばれ、相互に同一でも異なってもよい。k は平均繰り返し単位数を表わし、1~100 の範囲である。)

- 15 さらに、本発明に係わる工程[P-2]では、管状反応器が好んで採用される。

本発明に係わる工程[P-1]、[P-2]および[P-3]で用いられるメタロセン触媒は、下記一般式[II]で表されるメタロセン化合物を必須成分として含むメタロセン触媒であることが好ましい。



- 20 [上記一般式[II]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup> は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも



異なってもよい。M は第 4 族遷移金属であり、Y は炭素原子またはケイ素原子であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1 ~4 の整数である。]

- 5 本発明は、前記プロピレン系ランダム共重合体から得られる成形体、とりわけシーラントフィルム、シュリンクフィルム、またはシュリンクラベルに関する。

本発明によれば、低融点かつ n-デカン可溶部量が少ない(すなわち、低結晶性成分量が少ない)高分子量のプロピレン系ランダム共重合体を得ることができ、このプロピレン系ランダム共重合体からは、耐ブロッキング性、加熱処理  
10 後の透明性低下が少ない各種フィルム、シートおよび高透明性の射出成形品、ブロー成形品、インジェクションブロー成形品を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明実施例 3~5 および比較例 4~5 で得られたプロピレン系  
15 ランダム共重合体について、Px(プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、エチレン(b)および炭素数が 4~20 である  $\alpha$ -オレフィン(c)から選ばれる 1 種以上のオレフィンに由来する骨格濃度)と融点(Tm)の関係をプロットした図である。

第 2 図は、既存のチーグラ-ナッタ触媒を用いて得られたプロピレン系ラン  
20 ダム共重合体粒子(比較例 3)の核部[L3]の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

第 3 図は、既存のチーグラ-ナッタ触媒を用いて得られたプロピレン系ラン  
ダム共重合体粒子(比較例 3)の第 1 表皮層[L1]近傍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

25 第 4 図は、実施例 6 で得られたプロピレン系ランダム共重合体粒子の核部[L3]の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

第 5 図は、実施例 6 で得られたプロピレン系ランダム共重合体粒子の第 1 表皮層[L1]近傍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

プロピレン系ランダム共重合体 (Z)

発明のプロピレン系ランダム共重合体 (Z) は、下記要件 [1]～[4] を同時に

5 満たすプロピレン系ランダム共重合体である。

[1] プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分 (a) の濃度 ( $P_a$ , mol%)、並びにエチレン (b) および炭素数が 4～20 である  $\alpha$ -オレフィン (c) から選ばれる 1 種以上のオレフィンに由来する骨格濃度 ( $P_x$ , mol%) が以下の関係式 (Eq-1)～(Eq-3) を満たし、好ましくは以下の関係式 (Eq-1')～(Eq-3') を満たし、特に好ましくは以下の関係式 (Eq-1'')～(Eq-3'') を満たす。

$$85 \leq P_a < 100 \quad \text{----- (Eq-1)}$$

$$0 < P_x \leq 15 \quad \text{----- (Eq-2)}$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{----- (Eq-3)}$$

15

$$85 \leq P_a \leq 99 \quad \text{----- (Eq-1')}$$

$$1 \leq P_x \leq 15 \quad \text{----- (Eq-2')}$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{----- (Eq-3')}$$

20

$$90 \leq P_a \leq 95 \quad \text{----- (Eq-1'')}$$

$$5 \leq P_x \leq 10 \quad \text{----- (Eq-2'')}$$

$$P_a + P_x = 100 \quad \text{----- (Eq-3'')}$$

$P_x$  が 15mol% を超えるとプロピレン系ランダム共重合体の剛性が低下する傾向を示すため好ましくない。

25 本発明で用いられる炭素数 4～20 の  $\alpha$ -オレフィン (c) としては、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、1-ブテン、1-ヘキセン、および 4-メチル-1-ペンテンから選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

30

[2] 本発明のプロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分(a)の濃度(Pa, mol%)と、示差走査熱量計(DSC)によって測定した融点(Tm)は下記関係式(Eq-4)を満たし、好ましくは下記関係式(Eq-4')を満たす。

5             $135 - 4 \times (100 - Pa) < Tm < 165 - 4 \times (100 - Pa)$     ----- (Eq-4)

$140 - 4 \times (100 - Pa) < Tm < 165 - 4 \times (100 - Pa)$     ----- (Eq-4')

[3] 本発明のプロピレン系ランダム共重合体中の 2,1-挿入および 1,3-挿入に起因する異種結合の合計量が 0.2 mol%以下、好ましくは 0.1mol%以下、更に好ましくは 0.08mol%以下である。異種結合量が 0.2mol%を超えるとプロ  
10    ピレン系ランダム共重合体中の低結晶成分が多くなる。重合時、プロピレンは、通常 1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)して頭一尾結合したプロピレン連鎖を形成するが、稀に 2,1-挿入あるいは 1,3-挿入することがある。2,1-挿入および 1,3-挿入したプロピレンは、ポリマー中で、位置不規則単位を形成する。  
15    ポリマー構成単位中のプロピレンの 2,1-挿入および 1,3-挿入の濃度は、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルを利用して、Polymer,30,1350(1989) や特開平 7-145212 号公報に開示された情報を参考にして容易に算出することができる。

[4] 本発明のプロピレン系ランダム共重合体に占める n-デカン(nC<sub>10</sub>)に可溶な成分量は 2.0 wt%以下、好ましくは 1.0wt%以下、更に好ましくは 0.5wt%  
20    以下である。この n-デカン可溶部量はプロピレン系ランダム共重合体乃至これから得られる成形体のブロッキング特性に密接した指標であり、通常 n-デカン可溶部量が少ないということは低結晶性成分量が少ないことを意味する。上記のように、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は極めて良好な耐ブロッ  
25    キング特性を備えるものである。また、クロスクロマト分別によっても本発明のプロピレン系ランダム共重合体中の低結晶性成分が少ないことを確認できる。具体的には、クロスクロマト分別測定(CFC)で o-ジクロルベンゼン(ODCB)40℃以下の溶出成分量が 2.0wt%以下、好ましくは 1.0wt%以下、更に好ましくは 0.5wt%以下である。ODCB 40℃以下の溶出成分量が 2.0wt%を超えると、プロピレン系ランダム共重合体中の低結晶成分が多くなるため、フィルムの耐ブ

ロッキング性、加熱処理後フィルムの透明性低下等の問題が発生することが多いのである。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体(Z)は、前記要件[1]～[4]に加えて、下記要件[5]を満たすことが好ましい。

- 5      [5] 本発明のプロピレン系ランダム共重合体(Z)の、DSC で求められた融点( $T_m$ )が 140℃以下、好ましくは 95～140℃、更に好ましくは 100～130℃、特に好ましくは 100～120℃である。融点が 140℃を超えると、本プロピレン系ランダム共重合体(Z)をフィルム等の成形体に応用した場合のヒートシール温度の上昇をもたらす場合があるので好ましくない。

- 10      なお、本発明のプロピレン系ランダム共重合体(Z)の、230℃、2.16kg 荷重時のメルトフローレート(MFR)は、用途に応じて最適のMFRを示すプロピレン系ランダム共重合体(Z)が制限なく用いられる。総じて言うならば、MFR が 30(g/10min)以下であれば各種の成形用途に問題なく使用が可能であるので好ましい。しかし、より詳細に述べるならば、射出成形用途ではMFRが 40  
15      (g/10min)以下であることが望ましく、またフィルム用途ではMFRが 20 (g/10min)以下、更にブロー成形、シート用途では MFR が 2(g/10min)以下であることが望ましい。

- また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体(Z)の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )については、  
20      該共重合体(Z)を特にシーラントフィルムやシュリンクフィルム等の透明性が要求されるフィルム成形体に応用する場合は、通常  $M_w/M_n$  が 1.0～4.0、好ましくは 1.0～3.0 のものが好ましく採用されるが、透明性が要求されないフィルム用途やフィルム以外の成形体の分野では  $M_w/M_n$  が 4.0 を超える重合体も好んで採用される。

25      プロピレン系ランダム共重合体粒子[(Z')～(Z'')]

本発明のプロピレン系ランダム共重合体粒子(Z')は、前記プロピレン系共重合体(Z)の一形態であって、最外殻に存在する第1表皮層[L1]、第1表皮層に内接する第2表皮層[L2]、および第2表皮層内部の核部[L3]から構成される3層構造のプロピレン系重合体粒子であって、核部[L3]の、金属酸化物

染色後超薄切片の透過型電子顕微鏡(TEM)写真(倍率 4000 倍)において、粒子径が 3  $\mu\text{m}$  以上の染色成分が観測されないことを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体粒子である。本願明細書に一例として添付された第 4 図および第 5 図によって、本発明のプロピレン系ランダム共重合体粒子(Z')の層状構造および核部[L3]の均質性が容易に理解される。

本発明のプロピレン系重合体粒子の好ましい態様は、第 1 表皮層[L1]がポリエチレンであり、第 2 表皮層[L2]の、DSC で測定される融点( $T_m$ )が 130°C 以上を満たすポリプロピレンであり、核部[L3]がプロピレン単独重合体、又はプロピレン並びに、エチレンおよび炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体であるプロピレン系重合体粒子(Z'')である。

本発明のプロピレン系重合体粒子の更に好ましい態様は、第 1 表皮層のポリエチレンの極限粘度[ $\eta$ ]が 3(g/dl)以上、密度が 910(kg/m<sup>3</sup>)以上であり、第 2 表皮層のポリプロピレンの極限粘度が[ $\eta$ ]が 0.5~5(g/dl)の範囲にあるプロピレン系重合体粒子(Z''')である。

本発明のプロピレン系重合体粒子(Z'')~(Z''')は、以下に述べる第 1 表皮層[L1]、第 2 表皮層[L2]および核部[L3]の三層構造を有するプロピレン系重合体粒子である。

(i) 第 1 表皮層[L1];第 1 表皮層[L1]を構成するポリエチレンの極限粘度[ $\eta$ ]は 3(g/dl)以上が好ましく、さらに好ましくは 5(dl/g)以上である。[ $\eta$ ]を 3(g/dl)以上にすることにより、ポリエチレン分子鎖の絡み合いが強固になり、予重合時(および本重合時)の粒子の破壊を防止する。[ $\eta$ ]が 3(g/dl)以上とするためには、粒子の形態から、ポリエチレンが最適である。また、密度については高密度領域が好ましいが、エチレン共重合体のような低密度領域であってもよい。なお、密度を 910(kg/m<sup>3</sup>)未満とするためには共重合させるモノマー量を増加する必要があるコスト的な問題が発生する。この第 1 表皮層[L1]は後述する工程[P-1]において形成される。

(ii) 第 2 表皮層[L2];第 1 表皮層に内接する第 2 表皮層[L2]を構成するポリプロピレンの極限粘度[ $\eta$ ]は 0.5~5 (g/dl)、好ましくは、1~3.0 (g/dl)の

範囲にある。極限粘度 $[\eta]$ が 5 (g/dl)より大では、後述する工程[P-2]における重合時に無水素に近い状態になり、粒子の形態が悪くなる。また、0.5 (g/dl)未満では、粒子の発熱が大きく、微粉を生じ易い。DSC で測定される第 2 表皮層[L2]の融点  $T_m$  は 130℃以上、好ましくは 145℃以上である。

- 5 130℃未満では立体規則性が低く、重合溶媒にポリマーが溶解し易く、重合体粒子のブロッキングが発生し易い。また、エチレン等  $\alpha$ -オレフィンの共重合により、 $T_m$  が 130℃未満の重合体を得ようとする場合、一般的にメタロセン化合物が触媒から脱離し易くなり、その結果ファウリングが増大するという製造面での弊害がある。この第 2 表皮層[L2]は後述する工程[P-2]において形成される。

- 10 (iii) 核部[L3];最内層である核部[L3]を構成する成分は、プロピレン単体重合体、又はプロピレン並びに、エチレンおよび炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体である。なお、核部[L3]は後述する工程[P-3]において形成され、本発明のプロピレン系ランダム共重合体の主要部を成す層である。

- 15 本発明は、次の三つの工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を、メタロセン触媒存在下で順次実施することを特徴とするプロピレン系重合体の製造方法も包含するものである。プロピレン系重合体としては、前述のプロピレン系ランダム共重合体粒子( $Z''$ )~( $Z'''$ )のみならず、プロピレン由来の骨格を主成分として含む全てのプロピレン系重合体に適用可能な製造方法である。以下、前述の
- 20 プロピレン系ランダム共重合体粒子( $Z''$ )~( $Z'''$ )の製造を例にとって本発明の製造方法を詳細に説明する。

- 工程[P-1]は、エチレンを重合して前重合体[P<sub>1</sub>]を製造する工程である。触媒単位重量当たりのエチレン重合量については、プロピレン系ランダム共重合体の性能(例えば、フィルムとした場合の特性)面からは特に最適範囲がある訳ではない。しかし、生産性の観点から、触媒単位重量当たりのエチレン重合量通常 1~50g/g-cat、好ましくは、1~20g/g-cat、さらに好ましくは、1~10g/g-cat である。重合量が 50g/g-cat 以上とするためには、多大な反応時間を要するため生産性の観点から好ましくない。(以下の説明では、工程[P-1]で

実施される重合を『前重合』、この前重合で得られた重合体[P<sub>1</sub>]を『前重合体』と呼ぶ場合がある。)

5 工程[P-2]は、5～40℃の温度にて前記の前重合体[P<sub>1</sub>]の存在下で、プロピレンを 50～20,000g/g-cat となる量を重合して予重合体[P<sub>2</sub>]を製造する工程である。工程[P-2]では通常管状反応器が好んで用いられるが、工程[P-2]が具備すべき前記条件が満たされる限り何ら管状反応器に限定されるものではない。管状反応器とは、管状反応器とは、温度調節媒体中に浸漬された円筒状流路からなり、反応体は管状反応器の一端から供給され、管状反応器の内部で重合され、ポリマーが管状反応器の他端から取り出される構造を持つ。管状反応器においては、温度調節媒体と反応体との間で良好な熱交換を行う必要があるため、円筒状流路は狭くなければならず、典型的には直径は 1cm～15cm の範囲である。さらに、流量については、詰まりの発生を防止するためバランスがとられ、また重合をさせるために十分な熱交換が行われる。このような管状反応器が本発明のプロピレン系ランダム共重合体を製造する  
10 ために好ましく採用されるが、滞留部分が無く且つ滞留部によるファウリングを防止でき、低温でマイルドな重合を行うことが可能であれば、管状反応器以外の他の反応器も使用可能であることは前述の通りである。

予重合ポリプロピレン量は、通常 50～20,000g/g-cat であるが、好ましくは、100～500 g/g-cat である。50g/g-cat 以上で初めて本重合時の粒子破壊を  
20 防止することができるのであり、これ以下の重合量では粒子破壊し易いのである。20,000g/g-cat 以上のものは設備上好ましくない。(以下の説明では、工程[P-2]で実施される重合を『予重合』、この予重合で得られた重合体[P<sub>2</sub>]を『予重合体』と呼ぶ場合がある。)

25 工程[P-3]は、予重合体[P<sub>2</sub>]の存在下で、1)プロピレン単独重合するか、または 2) プロピレン並びに、エチレンおよび炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを共重合してプロピレン系共重合体[P<sub>3</sub>]を製造する工程である。触媒単位重量当たりの重合量は、3,000～50,000(g/g-cat)が好ましい。(以下の説明では、工程[P-3]で実施される重合を『本重合』、この本重合で得られた重合体[P<sub>3</sub>]を『本重合体』と呼ぶ場合が

ある。)

5      なお、工程[P-3]を、重合条件の異なる二種以上の重合を順次実施することによって行ってもよい。このような重合方法の一例として、一つの重合層でプロピレンの単独重合を行い、他の重合層でプロピレンの共重合を実施する方法が挙げられる。(以下の説明では、この重合を「段差重合」と呼ぶ場合がある。)

10      フィルム用途に好適に使用されるランダム共重合体を得るための段差重合例について以下具体的に述べる。この段差重合においては、工程[P-3]を重合条件の異なる二つの工程に分割し、最初のリアクターで工程[P-3a]、すなわちプロピレンのホモ重合を実施し、次いで直列に連結された次段のリアクターにおいて工程[P-3b]、すなわちプロピレンと、エチレンおよび炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンとの共重合を実施する。この段差重合によって得られるプロピレン系ランダム共重合体粒子は、[i] GPC分子

15      分子量分布が4.0以下であり、[ii]DSCで測定した融点ピーク( $T_m$ )が、130℃以上、好ましくは135℃以上の高温側と125℃以下、好ましくは120℃以下の低温側にそれぞれ1つ以上存在し、[iii]金属酸化物染色後の超薄切片の倍率4000倍の透過型電子顕微鏡(TEM)写真で、粒子径が3  $\mu$ m以上の染色成分が観測されず、[iv]n-デカンに可溶な部分が5.0wt%以下という特徴を持つプロピレン系ランダム共重合体粒子であり、透明性、低温におけるヒートシー

20      ル性、耐ブロッキング性に優れ、さらに、成形時のロール付着マークが少ない、優れたヒートシール材として用いることができるのである。なお、段差重合を採用して得られたプロピレン系ランダム共重合体粒子の核部[L3]の、金属酸化物染色後超薄切片の透過型電子顕微鏡(TEM)写真(倍率4000倍)においても、粒子径が3  $\mu$ m以上の染色成分が観測されないという特徴が維持されていることに注目すべきである。

25

本発明のプロピレン系ランダム共重合体粒子は、(X)メタロセン触媒存在下で得られるプロピレンホモポリマー並びに、(Y)メタロセン触媒存在下でプロピレンとエチレンから得られる共重合体、(Z)メタロセン触媒存在下でプロピレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから得られる共重合体および(W)メタロセン触媒存



在下でプロピレンとエチレンと炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから得られる共重合体から選ばれる少なくとも 1 種の共重合体が均一に分散されたポリプロピレン共重合体であるともいえる。

本発明においては、上記工程[P-1]で製造された前重合体[P<sub>1</sub>]は、炭素数 5~12 の脂肪族炭化水素または炭素数 5~12 の脂環族炭化水素化合物 (Sol) で洗浄されていることが好ましい。炭素数 5~12 の脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘプタン、2,3-ジメチルペンタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカンを例示できる。一方で、炭素数 5~12 の脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、1,2-ジメチルシクロヘキサン、1,3-ジメチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン等を例示できる。これらの中では入手容易性、洗浄操作のし易さ、および使用後の回収容易性等の点で、n-ヘプタン、n-ヘキサン又はこれらの混合溶媒が好んで使用される。前重合体[P<sub>1</sub>]中の脱離メタロセン化合物が 95 重量%以上洗浄除去できさえすれば洗浄方法や洗浄条件は特に限定されるものではない。通常は、前重合体[P<sub>1</sub>]に対して1(g/L-Sol)になるように、前記炭化水素溶媒 (Sol) を加え、常圧、30℃以下で、15 分間、攪拌後、上澄み液を除去する方法によって行われる。通常、この操作を 1~5 回繰り返すことによって、前重合体[P<sub>1</sub>]中の脱離メタロセン化合物の 95 重量%以上が洗浄除去される。なお、前記炭化水素溶媒 (Sol) の共存下で工程[P-1]を実施して前重合体[P<sub>1</sub>]を調製してもよい。

また本発明においては、前記工程[P-1]、工程[P-2]および工程[P-3]から選ばれる少なくとも一つの工程が、下記一般式[I]で表わされるポリオキシアルキレン系化合物の共存下で行われることが好ましい。



上記一般式[I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>および R<sup>3</sup> は、水素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基および炭素数 1~20 のアシル基から選ばれる。k は平均繰り返し単位数を表わし、1~100 の範囲である。このようなポリオキシアルキレン化合物として具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエー

- テル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、
- 5 ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、
- 10 ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールソルビタンモノオレエートなどが挙げられる。また、これらの非イオン界面活性剤は、1 種単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。このような化合物の中では、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が共に水素原子であるか、又は R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の一つ以上が炭素数 12~18 の脂肪族アシル基であり、且つ R<sup>3</sup> が水素原子又はメチル基であるポリオキシアルキレン化合物を用いた方が一般的にはファウリング防止効果は高い。なお、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の一つ以上がアシル基である化合物は、重合時の環境雰囲気アルカリ性である場合
- 20 その使用が制限される。

前記一般式[I]で表わされるポリオキシアルキレン化合物の中で、特に下記一般式[I']で表わされるポリオキシアルキレングリコールが優れたファウリング防止効果を示すことから好んで使用される。

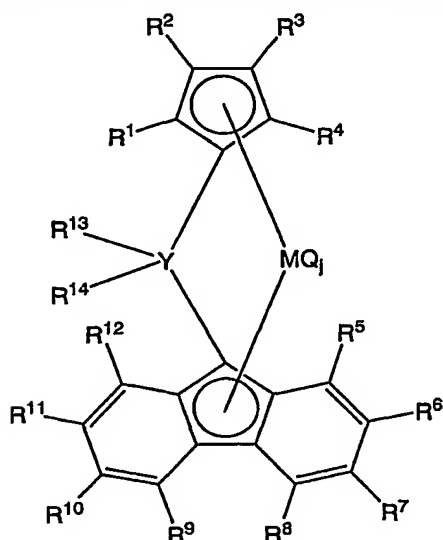


上記一般式[I']において、m,n 及び p は平均繰返し単位数を表し、m=1~20、n=2~50、p=1~20 の範囲である。上記一般式[I']中、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)で表されるオキシエチレン単位の繰返し単位数を示す m 及び p の合計(m+p)は、2~40、好ましくは 4~20、更に好ましくは 4~15 の範囲である。繰返し単位

数の比(m/p)は 0.1~10 であり、0.5~5 が好ましい。一方、 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$  で表されるオキシプロピレン単位の繰返し単位数を示す n は、2~50、好ましくは 10~50、より好ましくは 20~50 の範囲である。

前記ポリオキシアルキレン系化合物は、前記の工程[P-1]、工程[P-2]および工程[P-3]から選ばれる少なくとも一つの工程において添加されるが、通常は、工程[P-2]および工程[P-3]の両工程において添加される。ポリオキシアルキレン系化合物の添加量はメタロセン触媒(後述するように、「メタロセン触媒」は通常はシリカ等の担体成分、メチルアルミノキサン等の助触媒成分およびメタロセン化合物から構成される。)に対して 3 から 300wt%であり、好ましくは 5 から 100wt%、さらに好ましくは 10 から 50wt%である。添加形態は、通常炭化水素溶媒に希釈し、流量計を通して加圧装入で、一括、間欠または連続的に添加される。また希釈をすることなく、ポンプフィードすることも可能である。

本発明に係わる工程[P-1]、[P-2]および[P-3]で用いられるメタロセン触媒は、(A)メタロセン化合物、並びに、(B)有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒であり、好ましくはアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造等の立体規則性重合をすることのできるメタロセン触媒を挙げることができる。前記のメタロセン化合物の中では、本願出願人による国際出願によって既に公開(WO01/27124)されている、下記一般式[II]で表わされる架橋性メタロセン化合物が好適に用いられる。



----- [III]

上記一般式[II]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっているもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、アリル(allyl)基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、 $N$ -メチルアミノ基、 $N,N$ -ジメチルアミノ基、 $N$ -フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、 $R^5$  から  $R^{12}$  の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

前記一般式[II]において、シクロペンタジエニル環に置換する  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素、または炭素数 1~20 の炭化水素基であることが好ましく、 $R^1$ 、 $R^3$  が水素であり、 $R^2$ 、 $R^4$  が炭素数 1~20 の炭化水素基であることがより好ましい。炭素数 1~20 の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。中でも、 $R^2$  は *tert*-ブチル基、アダマンチル基、トリフェニルメチル基のような嵩高い置換基であることがより好ましく、 $R^4$  はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピ

ル基のように  $R^2$  より立体的に小さい置換基であることがより好ましい。ここでいう立体的に小さいとは、その置換基が占有する体積が小さいことを指す。

前記一般式 [II] において、フルオレン環に置換する  $R^5$  から  $R^{12}$  は水素又は炭素数 1~20 の炭化水素基であることが好ましい。炭素数 1~20 の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 $R^5$  から  $R^{12}$  の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

前記一般式 [II] において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋する Y は炭素原子またはケイ素原子であり、好ましくは炭素原子である。この Y に置換する  $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は炭素数 1~20 の炭化水素基が好ましい。これらは相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素数 1~20 の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。さらに好ましくは  $R^{14}$  は炭素数 1~5 のアルキル基または炭素数 6~20 のアリール (aryl) 基である。また、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

前記一般式 [II] において、M は第 4 族遷移金属であり、好ましくは Ti、Zr、Hf 等が挙げられる。また、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。j は 1~4 の整数であり、j が 2 以上の時は、Q は互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Q は少なくとも 1 つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

このような架橋メタロセン化合物としては、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドが好ましく用いられる。

本発明に係わるメタロセン触媒は、

- (A) 前記一般式[II]で表わされるメタロセン化合物、
- (B) 有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物(B-3)、から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、
- (C) 粒子状担体、から構成される。

以下、各成分について具体的に説明する。

- (B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる有機金属化合物(B-1)として、具体的には下記のような第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式:  $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1～

15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である)で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、

5 ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

(B-1b)一般式： $M^2AlR^a_4$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。このような化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを例示する

10 ことができる。

(B-1c)一般式： $R^aR^bM^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

15 上記の有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

25 従来公知のアルミノキサンは、吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類の炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法や、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法などにより製造される。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと

同一の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。なお、トリメチルアルミニウムから調製されるアルミノキサンは、メチルアルミノキサンあるいは MAO と呼ばれ、特に好ましく用

いられる化合物である。

これらの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-3) メタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物

本発明で用いられるメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、US5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。このようなイオン化イオン性化合物 (B-3) は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

(C) 粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる粒子状担体 (C) は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましく、多孔質酸化物が特に好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および／または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が  $5\sim 300\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $10\sim 100\ \mu\text{m}$  であって、比表面積が  $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $200\sim 900\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$  の範囲にあることが望



ましい。このような担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して使用される。

なお、成分(A)、成分(B)および成分(C)としては上記以外にも、本出願人によって既に公開されている WO01/27124 公報に記載された化合物を制

5 限無く使用できる。

前記工程[P-1]、[P-2]および[P-3]を実施した後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を行うことにより、プロピレン系ランダム共重合体がパウダー(粒子)として得られる。得られたプロピレン系ランダム共重合体粒子に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤、種々の合成樹脂等の各種添加剤を必要に応じて配合し、溶融混練し、さらにペレタイズしてペレットとし、各種成形品の製造用に供することが可能である。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体粒子に、前記各種添加剤の所定量を配合するには、ヘンシェルミキサー、リボンプレンダー、パンパリーミキサーなどの通常の混練装置を用いることができる。溶融混練およびペレタイズは、通常の単軸押出機あるいは二軸押出機、ブラベンダー又はロールを使用して、170～300℃、好ましくは190～250℃で溶融混練し、ペレタイズする。得られたプロピレン系ランダム共重合体組成物は、射出成形法、押出成形法、射出延伸ブロー成形法、ブロー成形法などの各種成形法により、目的とする成形品、たとえばフィルム、シート、OPPシーラント、ブロー成形体、射出延伸ブロー成形体、射出成形体に加工することができる。

特に、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は低融点でも耐ブロッキング性が良好であることからシーラント用途に好適に使用することができる。また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は低温での二軸延伸が可能であり、加熱収縮率が大きい。その為、シュリンクフィルム用途に好適に使用することができる。また、低融点かつ高分子量化が可能であることから、高透明かつ高耐衝撃性を有する射出成形品を製造することができる。以下、本発明のプロピレン系ランダム共重合体から得られる成形体である、シーラントフィルム、シュ

リンクフィルム(およびシュリンクラベル)、並びに金属蒸着フィルムについて詳細に述べる。

#### シーラントフィルムおよびその積層体

一般的にプロピレン系樹脂は融点が比較的高いため、シーラント用途においては、低温におけるヒートシール性を向上させるため、プロピレンにエチレンあるいは炭素数 4~10 の  $\alpha$ -オレフィンを共重合させ、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体として用いられるのが普通であった。しかし、従来公知のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる包装用フィルムは、高、低密度ポリエチレンからなるフィルムと比較して透明性には優れるが、低温におけるヒートシール性が十分でないという問題があった。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体を原料としたシーラントフィルムは、前記の問題点が解消された優れたシーラントフィルムを提供する。ここでは、本発明のプロピレン系ランダム共重合体から得られる、二つの好ましい形態のシーラントフィルムおよびそれを含んで成る積層体について詳細に説明する。

第一のシーラントフィルムは、本発明のプロピレン系ランダム共重合体であって、DSC で求めた融解ピーク(すなわち、融点  $T_m$ )が 130°C 以上の高温側と 125°C 以下の低温側にそれぞれ 1 つ以上存在し、且つ半結晶化時間が 6 分以下であるプロピレン系ランダム共重合体からなる、厚さが 1~100  $\mu m$  であるシーラントフィルムである。このような複数個の融点を示すプロピレン系ランダム共重合体は、前述のように工程[P-3]において段差重合を行うことによって製造しても良いし、異なる融点を示すプロピレン系ランダム共重合体をブレンドして製造してもよい。二種類の異なる融点を示すプロピレン系ランダム共重合体をブレンドする場合の好ましいブレンド形態は、DSC で求めた融点( $T_m$ )が 130°C 以上であるプロピレン系ランダム共重合体(A)5~80 重量部と、DSC で求めた融点( $T_m$ )が 125°C 以下であるプロピレン系ランダム共重合体(B)20~95 重量部からなるポリプロピレン組成物を二軸押出機などを用いて熔融混練する方法である。

前記の複数個の融点を示すプロピレン系ランダム共重合体からフィルム成形することによって、耐衝撃性、高いヒートシール強度(具体的には、

2.0N/15mm 以上)および低温ヒートシール性を必要とする包装材のフィルムを高速製膜することができる。フィルムの成形は、キャスト成形法であってもインフレーション成形法であってもよく、通常樹脂温度 180~240℃の条件で均一膜厚の良好なフィルムを製造することができる。フィルムの厚みは、通常 1~100 μm、好ましくは3~80 μmの範囲である。このようにして得られたフィルムは、良好な低温耐衝撃性、高いヒートシール強度および低温ヒートシール性を有していることから、後述する積層体として用いることにより、特にハイレトルト、セミレトルト用包装材のシーラントフィルムとして好適に用いられる。

第二のシーラントフィルム、本発明のプロピレン系ランダム共重合体であって、DSC で求めた融点 (Tm) が 120℃以下という特定範囲を満たすものである。このようなプロピレン系ランダム共重合体をフィルム成形することによって、耐衝撃性、高いヒートシール強度および低温ヒートシール性を必要とする包装材のシーラントフィルムを高速製膜することができる。フィルムの成形は、キャスト成形法であってもインフレーション成形法であってもよく、通常樹脂温度 180~240℃の条件で均一膜厚の良好なフィルムを製造することができる。フィルムの厚みは、通常 1~100 μm、好ましくは3~80 μmの範囲である。

第二のシーラントフィルムは、ΔHAZE(80℃、7 日後の HAZE の変化率) が2%以下、好ましくは1.5%以下、ヒートシール強度が5N/15mm 以上、好ましくは6.5N/15mm 以上であるという特徴を備える。ΔHAZE が2%を超えると外観を損ない、又耐ブロッキング性の低下をもたらすため食品包装や工業用フィルムという用途では使用が限定されるため好ましくなく、ヒートシール強度が5N/15mm 未満であると、包装部のシール部が高速包装に耐え得る十分なシール性を発現しないため好ましくない。このように第二のシーラントフィルムは良好な低温耐衝撃性、高いヒートシール強度および低温ヒートシール性を有しており、また経時による HAZE の変化が小さいことが特徴である。

前記の第一のシーラントフィルムおよび第二のシーラントフィルムは、それ単独で使用することも可能であるが、基材に積層した積層体の構成で、一般に包装フィルムまたは包装シートとして使用される。基材としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ス

チレン系樹脂のフィルム、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ナイロン6やナイロン6, 6のようなポリアミドのフィルム、またはこれらの延伸フィルム、ポリオレフィンフィルムとポリアミドフィルムやエチレンービニルアルコール共重合体フィルムのようなガスバリアー性のある樹脂フィルムとの積層フィルム、アルミニウム等の金属箔、あるいはアルミニウムやシリカ等を蒸着させた蒸着フィルムや紙等が、包装材の使用目的に応じて適宜選択使用される。この基材は、1種類のみならず、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

前記フィルムの層は、好ましくは積層体の少なくとも一方の最外層に位置し、シーラント層を形成する。積層体の製造にあたっては、基材上に前記本発明の樹脂組成物を直接押出ラミネーションしたり、基材とシーラントフィルムとをドライラミネーションしたり、あるいは両層を構成する樹脂を共押出する方法を採用することができる。

積層体の一実施態様として、シーラントフィルム層(X)/ポリオレフィンフィルム層(Y1)/他のフィルム層(Y2)の構成を挙げることができる。ここで、他のフィルム層としては、前記したポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリオレフィンフィルムとガスバリアー性樹脂フィルムとの積層フィルム、アルミニウム箔、蒸着フィルム、および紙からなる群から選ばれる層を挙げることができる。

ポリオレフィン層と他のフィルム層とが十分な接着強度で接合できない場合には、シーラントフィルム層/ポリオレフィンフィルム層/接着層/他のフィルム層の構成にすることができる。接着層としては、ウレタン系やイソシアネート系接着剤のようなアンカーコート剤を用いたり、不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィンのような変性ポリオレフィンを接着性樹脂として用いると、隣接層を強固に接合することができる。

前記した積層体のフィルム層同士を向かい合わせ、あるいは積層体のフィルム層と他のフィルムとを向かい合わせ、その後、外表面側から所望容器形状になるようにその周囲の少なくとも一部をヒートシールすることによって、容器を製造することができる。また周囲を全てヒートシールすることにより、密封された

袋状容器を製造することができる。この袋状容器の成形加工を内容物の充填工程と組み合わせると、すなわち、袋状容器の底部および側部をヒートシールした後内容物を充填し、次いで上部をヒートシールすることで包装体を製造することができる。従って、この積層体フィルムは、菓子やパン等の固形物、粉体、  
5 あるいは液体材料の自動包装装置に利用することができる。

#### シュリンクフィルムおよびシュリンクラベル

一般的に、既存のプロピレン系重合体を成形して得られるシュリンクフィルムについては、高い熱収縮率を達成しようとする自然収縮率[室温(25~40℃)で経時的に収縮する現象]も大きくなる傾向があった。このため、より高い熱収縮率を示す一方で自然収縮率が低く押さえられたシュリンクフィルムの開発が  
10 産業界で求められている。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体を原料としたシュリンクフィルムまたはシュリンクラベルは、80℃以下で延伸が可能であり、このようにして得られたフィルムの80℃での収縮率が25%以上、90℃での収縮率が35%以上、40℃  
15 における収縮率が3.0%以下という性質を示し、実用的なシュリンクラベル用フィルムである。

前記シュリンクフィルムまたはシュリンクラベルは、本発明のプロピレン系ランダム共重合体であって、分子量分布(Mw/Mn)が4.0以下であり、更にn-デカン可溶分の分子量分布(Mw/Mn)も4.0以下であるという特徴を持つプロ  
20 ピレン系ランダム共重合体、及び必要に応じて石油樹脂がブレンドされた樹脂組成物に、必要に応じて酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、結晶核剤等の添加物を加えて、公知の共押出技術、延伸技術によって製造される。例えば、プロピレン系ランダム重合体または樹脂組成物を、Tダイからフラット状シートを押出し、冷却して引き取り、縦  
25 方向に1.0~2.0倍ロール延伸し、横方向に3~10倍テンター延伸し、幅方向に0~12%弛緩させつつアニールし、次いで巻き取ることによってシュリンクフィルムが得られる。延伸は上記のようなテンターによる一軸または二軸延伸以外に、丸ダイからチューブ状シートを押出しチューブ状で延伸してもよい、すなわちチューブラー法同時二軸延伸であっても良い。このようにして成形されたシュ

リンクフィルムまたはシュリンクラベルは、80℃での収縮率が 25%以上、90℃での収縮率が 35%以上、40℃における収縮率が 3.0%以下という実用的な収縮バランスを備えたシュリンクフィルム乃至シュリンクラベルといえる。

- 5     なお、必要に応じて用いられる石油樹脂としては、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、水素化炭化水素等からなる炭化水素樹脂、またはテルペン系樹脂が任意に使用できる。石油樹脂の使用量については、通常プロピレン系ランダム共重合体 100～55 重量部に対して石油樹脂 0～45 重量部、好ましくはプロピレン系ランダム共重合体 90～60 重量部に対して、石油樹脂を 10～40 重量部含有する樹脂組成物がシュリンクフィルム乃至シュリンクラベルなど
- 10    延伸フィルム分野で好適に使用される。

#### 金属蒸着フィルム

- 水蒸気の透湿を抑え、また酸素、窒素などのガスに対するガスバリアー性、遮光性、導電性等を付与するため、プラスチックフィルムに金属や金属酸化物を蒸着したプラスチックフィルムが知られている。蒸着フィルムのベースとなる
- 15    プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムが用いられている。この中でポリプロピレンについては、従来のチーグラ・ナッタ系触媒を用いて調製されるポリプロピレンでは、融点を低くするためにエチレン、1-ブテン等のモノマー量を増加させると低分子量領域の成分が増加するため、一般にポリプロピレン
- 20    フィルムと蒸着金属膜との密着性は悪くなると同時に、低温シール性および耐ブロッキング性が低下するという問題があった。このような問題が解決された金属蒸着ポリプロピレンフィルムが得られるようになれば、そのフィルムは、食品、医薬品、産業資材、日用品、化学薬品等の包装材料として、商業的、工業的価値が極めて大きい。すなわち、低温シール性および耐ブロッキング性に優
- 25    れるとともに、フィルムと蒸着金属膜との密着性に優れた金属蒸着ポリプロピレンフィルム、およびそのフィルムからなる包装材料の出現が望まれている。

本発明において見出された、優れた性能を有するアルミニウム等金属蒸着フィルム用に好適に用いられるポリプロピレンは、本発明のプロピレン系ランダム共重合体の内で、キシレン可溶分量（以下の説明では、「CXS」と略称する

場合がある)が 2.0wt%以下を満たす共重合体であり、更にこの共重合体から得られるフィルムが、下記関係式(Eq-5)、好ましくは関係式(Eq-5')、更に好ましくは下記関係式(Eq-5'')を満たすと同時に、下記関係式(Eq-6)を満たすことを特徴としている。

$$\begin{aligned} 5 \quad & [\sigma(0) - \sigma(7)] / \sigma(0) \leq 0.18 \quad \text{----- (Eq-5)} \\ & [\sigma(0) - \sigma(7)] / \sigma(0) \leq 0.15 \quad \text{----- (Eq-5')} \\ & [\sigma(0) - \sigma(7)] / \sigma(0) \leq 0.13 \quad \text{----- (Eq-5'')} \end{aligned}$$

[上記関係式(Eq-5)～(Eq-5'')において  $\sigma(0)$ は成形直後のフィルム表面張力(mN/m)、 $\sigma(7)$ は成形7日後のフィルム表面張力(mN/m)である。]

$$10 \quad E \geq \alpha \times T_m - 500 \quad \text{----- (Eq-6)}$$

[上記関係式(Eq-6)において E は MD 方向と TD 方向のヤング率の平均値(MPa)、 $T_m$  は示差走査熱量計によって測定した融点(°C)、 $\alpha$ は測定温度に依存した比例定数であり、具体的には 23°Cで  $\alpha=10$ 、60°Cで  $\alpha=5$ 、100°Cで  $\alpha=4$  である。]

- 15 本発明のプロピレン系ランダム共重合体から得られる前記金属蒸着フィルムは、[1]長期にわたって蒸着金属との密着が維持でき、また使用時の蒸着剥がれが発生し難く、[2]金属蒸着前の、例えばホモポリプロピレン(h1)/ホモポリプロピレン(h2)/プロピレン系ランダム共重合体(r)から成る三層フィルムの巻き取り物を長期保管した際に、プロピレン系ランダム共重合体(r)の表面からホモポリプロピレン(1)層への汚染量が抑制され、[3]高温雰囲気下においても融点に対する剛性が高い、すなわち蒸着時の巻皺が発生し難い等の特徴を持つ極めて実用的な金属蒸着フィルムである。
- 20

- 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例で提供された各種物性の測定は、特に断らない限りは下記の分析方法[m1]～[m21]、および下記の成形・加工方法[a1]～[a2]で行った。
- 25

**[m1] プロピレン系ランダム共重合体中の  $P_x$ (mol%)**

プロピレン系ランダム共重合体中のエチレンおよび炭素数が4～20である  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンに由来する骨格濃度  $P_x$ (mol%)

を測定するために、サンプル 20~30mg を 1,2,4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(2:1)溶液 0.6ml に溶解後、炭素核磁気共鳴分析 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) を行った。プロピレン、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンの定量はダイアッド連鎖分布より求めた。例えば、プロピレン-エチレン共重合体の場合、 $\text{PP}=\text{S}_{\alpha\alpha}$ 、 $\text{EP}=\text{S}_{\alpha\gamma}+\text{S}_{\alpha\beta}$ 、 $\text{EE}=1/2(\text{S}_{\beta\delta}+\text{S}_{\delta\delta})+1/4\text{S}_{\gamma\delta}$  を用い、以下の計算式(Eq-7)および(Eq-8)により求めた。

$$\text{プロピレン(mol\%)} = (\text{PP}+1/2\text{EP}) \times 100 / [(\text{PP}+1/2\text{EP})+(1/2\text{EP}+\text{EE})] \quad \text{--- (Eq-7)}$$

$$\text{エチレン(mol\%)} = (1/2\text{EP}+\text{EE}) \times 100 / [(\text{PP}+1/2\text{EP})+(1/2\text{EP}+\text{EE})] \quad \text{--- (Eq-8)}$$

その他、 $\alpha$ -オレフィンとの帰属については、Macromolecules1982,15,1150、Macromolecules1991,24,4813、J.Appl.Polym.Sci.,1991,42,399 等の公開情報を参照した。

#### [m2] 融点 ( $T_m$ )

示差走査熱量計 (DSC、パーキンエルマー社製) を用いて測定を行った。ここで、第 3step における吸熱ピークを融点 ( $T_m$ ) と定義した。

(測定条件)

第 1step :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $240^\circ\text{C}$  まで昇温し、10min 間保持する。

第 2step :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $60^\circ\text{C}$  まで降温する。

第 3step :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $240^\circ\text{C}$  まで昇温する。

#### [m3] 2,1-挿入、1,3-挿入の測定

$^{13}\text{C}$ -NMR を用いて、特開平 7-145212 号公報に記載された方法に従って、2,1-挿入、1,3-挿入を測定した。

#### [m4] 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) [重量平均分子量 ( $M_w$ )、数平均分子量 ( $M_n$ )]

ウォータース社製 GPC150C Plus を用い以下の様にして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HT 及び TSKgel GMH6-HTL であり、カラムサイズはそれぞれ内径 7.5mm、長さ 600mm であり、カラム温度は  $140^\circ\text{C}$  とし、移動相には  $o$ -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤として BHT(和光純薬工業) 0.025 重量%を用い、 $1.0\text{ml}/\text{min}$  で移動させ、試料濃度は 0.1 重量%とし、試料注入量は 500 マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が  $M_w < 1000$  および  $M_w > 4 \times 10^6$  につい



ては東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$  についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

[m5] n-デカン可溶部量 (nC<sub>10</sub> 可溶部量)

5 プロピレン系ランダム共重合体のサンプル 5g に n-デカン 200ml を加え、  
145℃で30分間加熱溶解した。約3時間かけて、20℃まで冷却させ、30分間  
放置した。その後、析出物 (n-デカン不溶部) をろ別した。ろ液を約3倍量のア  
セトン中に入れ、n-デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物をアセ  
トンからろ別し、その後乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認めら  
れなかった。n-デカン可溶部量は、以下の式によって求めた。

10 
$$\text{n-デカン可溶部量 (wt\%)} = [\text{析出物重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

[m6] キシレン可溶部量

秤量した試料 5g を 500ml の沸騰キシレン中で完全に溶解した後、液温が  
20℃になるまで静置する。液温が 20℃になってから、更に 30 分間静置した後、  
沈殿物をろ過する。ろ液を濃縮、乾固した後、更に 60℃かつ 160mmHg で 6  
15 時間乾燥し、残渣重量を秤量する。使用した試料の重量とキシレン溶出物の  
重量の比率をキシレン可溶部 (CXS) 量として算出する。

[m7] クロスクロマト分別測定 (CFC 測定)

CFC は組成分別を行う温度上昇溶離分別 (TREF) 部と、分子量分別を行  
う GPC 部とを備えた下記装置を用いて、下記条件で測定し、40℃以下溶出  
20 成分の量を算出した。

測定装置 : CFC T-150A 型、三菱油化(株)製、商標

カラム : Shodex AT-806MS (3 本)

溶解液 : o-ジクロロベンゼン

流速 : 1.0 ml/min

25 試料濃度 : 0.3 wt/vol% (0.1% BHT 入り)

注入量 : 0.5 ml

溶解性 : 完全溶解

検出器 : 赤外吸光検出法、 $3.42 \mu$  ( $2924 \text{cm}^{-1}$ )、NaCl 板

溶出温度 : 0~135℃、28 フラクション [0, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65,

70, 75, 80, 85, 90, 94, 97, 100, 103, 106, 109, 112, 115, 118,  
121, 124, 127, 135 °C]

[m8] メルトフローレート(MFR)

ASTM D-1238 の方法により 230°C、荷重 2.16kg で測定した。

5 [m9] 極限粘度[ $\eta$ ]

デカリン溶媒を用いて、135°Cで測定した。サンプル約 20mg をデカリン 15ml に溶解し、135°Cのオイルバス中で比粘度  $\eta_{sp}$  を測定した。このデカリン溶液にデカリン溶媒を 5ml 追加して希釈後、同様にして比粘度  $\eta_{sp}$  を測定した。この希釈操作をさらに 2 回繰り返して、濃度 (C) を 0 に外挿した時の  $\eta_{sp}/C$  の値を  
10 極限粘度として求めた。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

[m10] 密度  $\rho$

ASTM D-1505 の密度勾配管により測定した。

[m11] 透過型電子顕微鏡(TEM)写真

15 観察装置 : (株) 日立製作所 H-7100FA

加速電圧 : 100kV

切片作製装置 : ライカ(株)製 ウルトラミクロトーム

ナイフ : DIATOME 社製 DIATOME ULTRA DRY

試料を樹脂包離埋し、トリミングして、ダイヤモンドナイフ装着のウルトラミクロ  
20 トームで面出し、金属酸化物による染色を実施し、超薄切片を作製後、TEM  
観察を実施し、4000 倍で撮影を実施した。

[m12] パウダー(粒子)性状

重合中のパウダーをサンプリングして目視で判断した。

[m13] 重合槽ファウリング

25 重合完了後、重合槽を開放し、目視により判断した。

[m14] 半結晶化時間( $T_{1/2}$ )

DSC 測定器: (株) パーキンエルマー DSC-7

サンプリング: ペレットを 230°C で加熱プレスし薄いシートを作成し、所定の大きさにカットして所定の容器に挿入する。

測定条件: 40℃/min で 230℃まで昇温し、230℃雰囲気下で 10 分間予熱する。その後、320℃/min で 105℃まで降温し、105℃雰囲気下で保持する。そのとき得られる全結晶化熱量の 1/2 に達するまでの時間を半結晶化時間 ( $T_{1/2}$ ) とする。

5 [m15] フィルムのヘイズ(HAZE)

ASTM D-1003 に準拠して測定した。

[m16] フィルムの曲げ弾性率

ASTM D-790 に準拠して測定した。

[m17] フィルムのヒートシール強度

- 10 フィルムを 5mm 巾にサンプリングし、シール時間が 1 秒、圧力が 0.2MPa でシールした。シールしたフィルムの両端を 300mm/min で引張り、剥離する最大強度を測定した。なお、シールバーの上部は 115~130℃の指定温度に設定し、下部は 70℃で行った。なお、シール強度に及ぼすシール温度の影響を調べるため、シール温度を変更する場合は、シールバー上部の温度のみを変更した。

[m18] フィルムの熱収縮率

延伸フィルムを巾 1cm、長さ 15cm の大きさにカットし、所定の温度の温水に 10 秒つけて収縮を行った。収縮率は元の長さと収縮した長さから求めた。

[m19] フィルムの自然収縮率

- 20 延伸フィルムを巾 1cm、長さ 15cm の大きさにカットし、40℃のオープンに 7 日間保管し収縮を行った。収縮率は元の長さと収縮した長さから求めた。

[m20] フィルムのヤング率

JIS K 6781 に準じて延伸フィルムのヤング率の測定を行った。

なお、引張速度は 200mm/min、チャック間距離は 80mm である。

25 [m21] 表面張力

JIS K6768 に準じて測定した。

[a1] プロピレン系ランダム共重合体粒子のペレット化法

プロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを 0.1

重量部、2,4-ビス(1,1-ジメチル)-フオスフェイトフェノールを 0.1 重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量部、合成シリカを 0.15 重量部、エルカ酸アミドを 0.1 重量部 配合し、KTX-30 二軸押出機を用いて、樹脂温度 250℃で溶融混練してプロピレン系ランダム共重合体のペレット化を行った。

5 [a2] フィルムの成形方法

前記[a1]の方法で得られたペレットを 65mm φ押出機で 250℃で溶融し、Tダイから押出し、厚さ 30 μm のフィルムを得た。フィルム成形条件の詳細は次の通りである。

成形装置：東芝機械(株)製 SE-65

10 成形温度：ダイス温度=250℃

ダイスリップ幅：600mm

チルロール温度：15℃

引取速度：14m/min

チルロール径：300mm

15 【実施例 1】

(1) 固体触媒担体の製造

1L 枝付フラスコに SiO<sub>2</sub>(洞海化学社製)300g をサンプリングし、トルエン 800mL を入れスラリー化した。次に 5L 四つ口フラスコへ移液し、トルエン 260mL を加えた。メチルアルミノキサン(以下、MAO)トルエン溶液(アルベマール社製 10wt%溶液)を 2830mL 導入し、室温下で 30 分間攪拌した。1 時間かけて 110℃まで昇温し、同温度で 4 時間攪拌処理を行った。攪拌終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで置換し、置換率が 95%になるまで置換を行った。

(2) 固体触媒成分の製造(担体への金属触媒成分の担持)

25 グローブボックス内にて、5L 四つ口フラスコにイソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを 2.0g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46L と前記(1)で調製した MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4L を窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたイソプロピリデン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)

(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーは n-ヘプタンにて 99%置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5L とした。この操作は、室温で行った。

### (3) 前重合 [P-1]

- 5 前記(2)で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15～20℃に保ちエチレンを 2020g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-ヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合体を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-ヘプタンにより調整を行った。この前重合体[P<sub>1</sub>]
- 10 (すなわち、予備重合触媒)は固体触媒成分 1g 当りポリエチレンを 10g 含んでいた。

### (4) 予重合 [P-2]

- 15 内容量 58L、直径 2.5cm の管状重合器(以下述べる全ての実施例および比較例で述べる予重合で使用)にプロピレンを 45kg/hr、水素を 9NL/hr、前記(3)で調製した触媒スラリーを固体触媒成分として 4.2g/hr、トリエチルアルミニウムを 3.5mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 3.0MPa・G であった。

### (5) 本重合 [P-3]

- 20 得られた予重合体スラリーを内容量 1000L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 72kg/hr、水素を 15NL/hr、エチレンを 0.75kg/hr で供給した。重合温度 70℃、圧力 2.9MPa・G で重合を行った。得られたスラリーは更に内容量 500L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16kg/hr、水素を 10NL/hr、エチレンを 0.5kg/hr で供給した。重合温度 69℃、圧力 2.8MPa・G で重合を行った。
- 25

### (6) ペレット化

得られたポリプロピレン系ランダム共重合体を、前記の成形・加工方法[a1]ペレット化法に準拠してペレット化を行った。

## (7) フィルム成形

前記(6)で得られたペレットを、前記の成形・加工方法[a2]フィルムの成形方法に準拠してフィルムを作成した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表 1 に示した。

### 5 【実施例 2】

本重合工程[P-3]の重合方法を以下の様に変えた以外は、実施例1と同様の方法で行った。

#### (1) 本重合[P-3]

実施例 1 の工程[P-1]および[P-2]と同様な方法で、予重合体スラリーを得  
10 た。得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 72kg/hr、水素を 15NL/hr、エチレンを 0.75kg/hr で供給した。重合温度 70℃、圧力 2.9MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを、更に内容量 500L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、  
15 更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16kg/hr、水素を 10NL/hr、エチレンを 0.6kg/hr、1-ブテンを 2.5kg/hr で供給した。重合温度 69℃、圧力 2.8MPa・G で重合を行った。

#### (2) ペレット化とフィルム作成

上記により得られたプロピレン系ランダム共重合体 100 重量部について前  
20 記の成形・加工方法[a1]ペレット化法に準拠してペレット化し、更に前記の成形・加工方法[a2]フィルムの成形方法に準拠してフィルムを作成した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表 1 に示した。

### [比較例 1]

予重合工程[P-2]および本重合工程[P-3]を以下の様に変えた以外は、実  
25 施例 1 と同様の方法で行った。

#### (1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 45kg/hr、水素を 9NL/hr、実施例 1 の前重合工程[P-1] に記載した方法と同様な方法によって得られた触媒スラリーを固体触媒成分として 4.2g/hr、トリエチルアルミニウムを 3.5mL/hr、

エチレンを 0.08kg/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 3.0MPa・G であった。

## (2) 本重合[P-3]

得られたスラリーは内容量 1000L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 72kg/hr、水素を 15NL/hr、エチレンを 0.75kg/hr で供給した。重合温度 70℃、圧力 2.9MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを更に内容量 500L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16kg/hr、水素を 10NL/hr、エチレンを 0.5kg/hr で供給した。重合温度 69℃、圧力 2.8MPa・G で重合を行った。

## (3) ペレット化とフィルム作成

上記により得られたプロピレン系ランダム共重合体 100 重量部について前記の成形・加工方法[a1]ペレット化法に準拠してペレット化し、更に前記の成形・加工方法[a2]フィルムの成形方法に準拠してフィルムを作成した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表 1 に示した。

## [比較例 2]

予重合工程[P-2]および本重合工程[P-3]を以下の様に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で行い、以下の重合方法によりポリプロピレンホモポリマーを製造した。

## (1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 45kg/hr、水素を 9NL/hr、実施例 1 の前重合工程[P-1] に記載した方法と同様な方法によって得られた触媒スラリーを固体触媒成分として 4.2g/hr、トリエチルアルミニウムを 3.5mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 3.0MPa・G であった。

## (2) 本重合[P-3]

得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 72kg/hr、水素を 15NL/hr で供

給した。重合温度 70℃、圧力 2.9MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを更に内容量 500L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16kg/hr、水素を 10NL/hr で供給した。重合温度 69℃、圧力 2.8MPa・G で重合を行った。

### 5 (3) ペレット化とフィルム作成

上記により得られたポリプロピレンホモポリマー6 重量部と比較例 1 で製造したプロピレン系共重合体 94 重量部を合わせたポリプロピレン樹脂 100 重量部について前記の成形・加工方法[a1]ペレット化法に準拠してペレット化し、更に前記の成形・加工方法[a2]フィルムの成形方法に準拠してフィルムを作成した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表 1 に示した。

### [比較例 3]

#### (1) 固体状チタン触媒成分の調製

15 無水塩化マグネシウム 952g、n-デカン 4420mL および 2-エチルヘキシルアルコール 3906g を、130℃で 2 時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸 213g を添加し、130℃にてさらに 1 時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。

20 このようにして得られた均一溶液を 23℃まで冷却した後、この均一溶液の 750mL を、-20℃に保持された四塩化チタン 2000mL 中に 1 時間にわたって滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を 4 時間かけて 110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル (DIBP) 52.2g を添加し、これより 2 時間攪拌しながら同温度に保持した。次いで熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を 2750mL の四塩化チタンに再懸濁させた後、再び 110℃で 2 時間加熱した。

25 加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃の n-デカンおよび n-ヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。

上記の様に調製された固体状チタン触媒成分はヘキサンスラリーとして保存されるが、このうち一部を乾燥して触媒組成を調べた。固体状チタン触媒成分



は、チタンを 3 重量%、塩素を 58 重量%、マグネシウムを 18 重量%および DIBP を 21 重量%の量で含有していた。

## (2) 前重合

10L の攪拌機付きオートクレーブ中に、窒素雰囲気下、精製ヘプタン 7L、ト  
5 ルエチルアルミニウム 0.16mol、および上記で得られた固体状チタン触媒成分  
をチタン原子換算で 0.053mol 装入した後、プロピレンを 900g 導入し、温度  
5℃以下に保ちながら、1 時間反応させた。

重合終了後、反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘプタン  
による洗浄を 3 回行った。得られた予備重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁  
10 して触媒供給槽に移し、固体状チタン触媒成分濃度で 1g/L となるよう、精製  
ヘプタンにより調整を行った。このようにして得られた前重合体(予備重合触  
媒)は固体状チタン触媒成分 1g 当りポリプロピレンを 10g 含んでいた。

## (3) 重合

内容積 100L の攪拌機付き重合槽 1 に液化プロピレンを 66L 装入し、この  
15 液位を保ちながら、液化プロピレン 110kg/hr、前重合体(予備重合触媒)  
1.2g/hr、トリエチルアルミニウム 5.4mL/hr、シクロヘキシルメチルジメトキシシ  
ラン 9.9mL/hr、エチレン 0.09kg/hr を連続的に供給し、温度 66℃で重合し  
た。また水素は重合槽 1 の気相部の濃度を 0.7mol%に保つように連続的に  
供給した。得られた重合体を内容積 1000L の攪拌機付き重合槽 2 にスラリー  
20 状のまま送液した。

重合槽 2 では液位 300 リットルを保ちながら、新たに液化プロピレン  
20kg/hr、エチレン 2.1kg/hr、1-ブテン 11.2kg/hr を連続的に供給し、温度  
67℃で重合した。また、水素も重合槽 2 の気相部の濃度を 2.2mol%に保つよ  
うに連続的に供給し、重合を行った。得られたプロピレン系ランダム共重合体  
25 粒子について、前述の分析法[m11]に準拠して測定した TEM 写真像を第 2  
図および第 3 図に示した。

実施例 1 と同様の方法で、プロピレン系ランダム共重合体粒子をペレット化  
し、フィルムを作成した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表 1 に示した。

[表 1]

	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
X成分量	wt%	6	6.1	0	6	0
Y成分量	wt%	94	60	100	94	22
W成分量	wt%	0	34	0	0	78
MFR	g/10min	9.9	9.8	9.5	9.7	7
C2''含有量	wt%	2.8	3.2	2.7	2.5	3.4
C4''含有量	wt%	-	3.8	-	-	2.3
Mw/Mn	-	2	2.1	2	2.1	3.7
nC10可溶部	wt%	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	4.9
Tm	℃	128.8	115	129.5	129.6	129
ヒートシール強度(130℃)	N/15mm	2.2	6.8	2.3	2.0	2.3
HAZE	%	1.1	0.8	1.4	1.5	1.2

X成分;プロピレンホモポリマー

Y成分;プロピレンとエチレンから得られる共重合体

W成分;プロピレンとエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンから得られる共重合体

なお、第二工程、第三工程共にエチレンおよびプロピレンを共重合させた場合のY成分量は、第二工程で生成したY成分(=Y<sub>1</sub>)および第三工程で生成したY成分(=Y<sub>2</sub>)の合計量である。

### 【実施例 3】

#### (1) 固体触媒成分の製造(担体への金属触媒成分の担持)

- 5 グローブボックス内にて、5L 四つ口フラスコにジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを 2.0g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46 リットルと実施例 1 の(1)と同様な方法で調製した MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー1.4リットルを窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン
- 10 (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>トルエンスラリーは n-ヘプタンにて 99% 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

#### (2) 前重合[P-1]

- 15 前記(1)で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-

へプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15 ~ 20℃ に保ちエチレンを 2020g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-へプタンによる洗浄を 2 回行った。[投入した溶媒(n-へプタン)量および回収された溶媒量から計算される触媒洗浄率は 99% であった。] 得られた前重合体を精製 n-へプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-へプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合体の分析を行った。この前重合体は固体触媒成分 1g 当りポリエチレンを 10g 含んでいた。

### (3) 予重合[P-2]

- 10 内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 57kg/hr、水素を 4NL/hr、前記 (2) で調製した前重合体の触媒スラリーを固体触媒成分として 7.1g/hr、トリエチルアルミニウム 4.0mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃ であり、圧力は 2.6MPa・G であった。

### 15 (4) 本重合[P-3]

前記の(3)予重合で得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50kg/hr、エチレンを 1.7kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.16mol% になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

- 20 得られたスラリーを内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11kg/hr、エチレンを 1.2kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.16mol% になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系共重合体を得た。

- 25 得られたプロピレン共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 2 に示した。

### 【実施例 4】

予重合、本重合を以下の様に変えた以外は実施例 3 と同様の方法で行った。

### (1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 57kg/hr、水素を 4NL/hr、前記実施例 3 の(2)前重合に記載した方法と同様な方法で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 6.5g/hr、トリエチルアルミニウム 3.6mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。

### (2) 本重合[P-3]

予重合で得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50kg/hr、エチレンを 1.5kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.33mol%になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11kg/hr、エチレンを 1.0kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.33mol%になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン共重合体を得た。得られたプロピレン共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 2 に示した。

### 【実施例 5】

予重合、本重合を以下の様に変えた以外は実施例 3 と同様の方法で行った。

### (1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 57kg/hr、水素を 4NL/hr、前記実施例 3 の(2)前重合に記載した方法と同様な方法によって調製した触媒スラリーを固体触媒成分として 4.9g/hr、トリエチルアルミニウム 2.7mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。

### (2) 本重合[P-3]

前記の予重合で得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重

合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50kg/hr、エチレンを 1.5kg/hr、1-ブテンを 2.7kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.33mol%になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

- 5 得られたスラリーを内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11kg/hr、エチレンを 1.0kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.33mol%になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4MPa・G で重合を行った。

- 10 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 2 に示した。

#### [比較例 4]

##### (1) 固体触媒の製造(担体への金属触媒成分の担持)

- 15 グローブボックス内にて、5L 四つ口フラスコにジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドを 2.0g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.46L と実施例 1 の(1)に記載した方法と同様な方法で調製した固体触媒担体である MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリー 1.4L を窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO<sub>2</sub>/トルエンスラリーは n-ヘプタンにて 99%置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5L とした。この操作は、室
- 20 温で行った。

##### (2) 前重合[P-1]

- 前記固体触媒の製造の項で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブ
- 25 に挿入し、内温 15～20℃に保ちエチレンを 2020g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-ヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合体の分析を行った。この前重合体は固

体触媒成分 1g 当りポリエチレンを 10g 含んでいた。

(3) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 57kg/hr、水素を 4NL/hr、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 4.7g/hr、トリエチルアルミニウム 3.1mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。

(4) 本重合[P-3]

前記の(3)予重合で得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50kg/hr、エチレンを 2.2kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.15mol%になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11kg/hr、エチレンを 1.5kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.15mol%になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 2 に示した。

[比較例 5]

本重合を以下の様に変えた以外は比較例 4 と同様の方法で行った。

(1) 本重合[P-3]

比較例 4 の(4)予重合に記載した方法と同様な方法で得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50kg/hr、エチレンを 1.6kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.09mol%になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーは内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 11kg/hr、エチレンを 1.1kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.09mol%になるように供給した。重合温度 59℃、

圧力 2.4MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン系ランダム共重合体は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 2 に示した。

5 [表 2]

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 4	比較例 5
メタロセン化合物触媒成分		ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド			ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデン-1-イル)ジルコニウムジクロライド	
エチレン由来の骨格濃度	mol%	8.0	6.8	6.9	8.7	6.3
ブテン-1由来の骨格濃度	mol%	0	0	1.1	0	0
1,2-挿入結合	mol%	0.06	0.06	0.06	0.8	0.8
1,3-挿入結合	mol%	0	0	0	0.05	0.05
Tm	℃	113	120	113	113	118
Mw/Mn		2.1	2.2	1.9	2.7	2.2
MFR	g/10min	1.5	7	6	8	2.6
nC <sub>10</sub> 可溶部量	wt%	0.5	0.5	0.9	5.4	2.9
ODCB 40℃以下溶出成分量	wt%	0.3	0.3	0.5	5.0	2.5

### 【実施例 6】

予重合および本重合を以下の様に変えた以外は実施例 3 と同様の方法で行った。

#### (1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 50kg/hr、水素を 4NL/hr、実施例 3 の(2)項に記載した方法と同様な方法で調製した前重合体の触媒スラリーを固体触媒成分として 5.0g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4g/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。予重合時にファウリング現象は認められなかったが、重合槽には 10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダーが極めて微量(全予重合体の約 2wt%)認められた。

## (2) 本重合[P-3]

前記の予重合で得られたスラリーは内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に本重合を行った。重合器へは、プロピレンを 40kg/hr、エチレンを 1.8kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.16mol% になるように供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。なお、この第 1 の本重合時にファウリング現象は認められなかったが、重合槽には 10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダーが極めて微量(全重合体の 0.5wt% 以下)認められた。

得られたスラリーは内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に本重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15kg/hr、エチレンを 0.6kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.16mol% になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4MPa・G で重合を行った。なお、この第 2 の本重合時にファウリング現象は認められなかったが、重合槽には 10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダーが極めて微量(全重合体の 0.5wt% 以下)認められた。

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン系重合体粒子を得た。得られたプロピレン系重合体粒子は、80℃で真空乾燥を行った。結果を表 3 および表 4 にまとめた。また、得られたプロピレン系ランダム共重合体粒子について前述の分析法[m11]に準拠して測定した TEM 写真像を第 4 図および第 5 図に示した。

## [比較例 6]

前重合を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

### (1) 前重合[P-1]

実施例 3 の(1)項に記載した方法と同様な方法で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20℃に保ち、プロピレン 2020g を序々に挿入し、5 時間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合体の分



析を行った。この前重合体は固体触媒成分 1g 当りポリプロピレンを 10g 含んでいた。

この前重合体を実施例 6 の(1)予重合で記載した方法と同様な方法によって予重合体スラリーを得た。

5 (2) 本重合[P-3]

前記予重合で得られたスラリーを用いて、実施例 6 の(2)本重合と同様な方法で本重合を試みたが、ファウリングが激しく重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。

結果を表 3 に示した。

10 [比較例 7]

予重合および本重合を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

(1) 予重合[P-2]

予重合は実施しなかった。

15 (2) 本重合[P-3]

内容量 1000L の攪拌機付きベッセル重合器にプロピレンを 90kg/hr、エチレンを 1.8kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.16mol%になるように供給した。また、前重合で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 5.0g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4g/hr を供給し、重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

得られたスラリーを内容量 500L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15kg/hr、エチレンを 0.6kg/hr、水素を気相部の水素濃度が 0.16mol%になるように供給した。重合温度 59℃、圧力 2.4MPa・G で重合を行った。

25 上記のように本重合を試みたが、第 1 の本重合時にもファウリングが認められ、さらに第 2 本重合時のファウリングが激しく重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。結果を表 3 に示した。

[比較例 8]

前重合は実施せず、予重合および本重合を実施例 6 と同様の方法で行っ

た。

(1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 50kg/hr、水素を 4NL/hr、前記実施例 6 の(2)固体触媒成分に記載した方法と同様な方法で調製した触媒スラリーを固体触媒成分として 5.0g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4g/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。

(2) 本重合[P-3]

上記(1)の予重合で得られたスラリーを用いて、実施例 6 の本重合と同様の方法で本重合を試みたが、重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。結果を表 3 に示した。

**[比較例 9]**

予重合および本重合を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

15 (1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 48kg/hr、エチレンを 2.2kg/hr、水素を 4NL/hr、実施例 3 の(2)項に記載した方法と同様な方法で調製した前重合体の触媒スラリーを固体触媒成分として 5.0g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4g/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。

(2) 本重合[P-3]

上記(1)の予重合で得られたスラリーを用いて、実施例 6 の本重合と同等の方法で本重合を試みたが、ファウリングが激しく重合が安定しなかったため、重合途中で停止した。結果を表 3 に示した。

25 **[比較例 10]**

前重合を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

(1) 前重合[P-1]

実施例 3 の(1)項に記載した方法と同様な方法で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌

機付きオートクレーブに挿入し、内温 15～20℃に保ちエチレン 2020g、水素 0.66NLを挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-ヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合体を精製 n-ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1g 当りポリエチレンを 10g 含んでいた。この前重合体を用いて、実施例 6 と同様にして予重合と本重合を実施した。その結果、予重合時と本重合時に僅かにファウリング現象が認められた。結果を表 3 に示した。

10 [比較例 11]

予重合を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

(1) 予重合[P-2]

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 50kg/hr、実施例 3 の(2)項に記載した方法と同様な方法で調製した前重合体の触媒スラリーを固体触媒成分として 5.0g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4g/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.6MPa・G であった。この予重合体を用いて、実施例 6 と同様にして本重合を実施した。その結果、本重合時に僅かにファウリング現象が認められた。結果を表 3 に示した。

20 [比較例 12]

前重合体の製造法を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

(1) 前重合[P-1]

実施例 3 の(1)項に記載した方法と同様な方法で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15～20℃に保ちエチレン 1943g、1-ヘキセンを 97g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L と

なるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1g 当りエチレン/1-ヘキセン共重合物を 10g 含んでいた。この前重合体を用いて、実施例 6 と同様にし  
て予重合および本重合を実施した。その結果、予重合時、本重合時に僅か  
5 にファウリング現象が認められた。結果を表 3 に示した。

#### 【実施例 7】

前重合法を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

##### (1) 前重合[P-1]

実施例 3 の(1)項に記載した方法と同様な方法で調製した固体触媒成分 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20℃に保ちエチレンを 505g 挿入し、60 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-ヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-ヘ  
15 プタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合体の分析を行った。この前重合体は固体触媒成分 1g 当りポリエチレンを 2.5g 含んでいた。予重合時および本重合時にはファウリング現象は認められなかった。結果を表 4 に示した。

#### 【実施例 8】

20 本重合を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

##### (1) 本重合[P-3]

予重合で得られたスラリーを内容量 2.4L の挟み込み管に移送し、スラリーをガス化させ、気固分離を行った後、480L の気相重合器にポリプロピレンパウダーを送り、エチレン/プロピレン共重合を行った。気相重合器内のガス組成が、エチレン/(エチレン+プロピレン)=0.1(モル比)、水素/(エチレン+プロピレン)=0.005(モル比)になるようにプロピレン、エチレン、水素を連続的に供給した。重合温度 70℃、圧力 1.3MPa・G で重合を行った。得られたプロピレン共  
25 重合体は、80℃で真空乾燥を行った。本重合時にはファウリング現象は認められなかった。結果を表 4 に示した。

## 【実施例 9】

前重合法を以下の様に変えた以外は、実施例 6 と同様の方法で行った。

## (1) 前重合[P-1]

- 実施例 3 の(1)項に記載した方法と同様な方法で調製した固体触媒成分
- 5 202g、トリエチルアルミニウム 109mL、n-ヘプタン 100L を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20℃に保ち、エチレン 20200g を序々に挿入し、25 時間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-ヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた
- 10 前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合触媒の分析を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1g 当りポリエチレンを 100g 含んでいた。結果を表 4 に示した。

【表 3】

		実施例6	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
第1層 (前重合)	モノマー種	エチレン	プロピレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン/ヘキセン-1
	極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	7	7	7	-	7	0.9	7	7
	密度(kg/m <sup>3</sup> )	950	900	950	-	950	973	950	900
	性状 <sup>注1)</sup>	○	×	○	-	○	○	○	△
第2層 (予重合)	極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	1.7	1.7	-	1.7	1.7	1.7	7	1.7
	融点Tm(°C)	150	150	-	150	115	150	148	150
	性状 <sup>注1)</sup>	○	×	-	×	×	△	△	△
最終 生成物	重合槽ファウリング <sup>注2)</sup>	○	×	×	×	×	△	△	△
	Mw/Mn	2.1	-	-	-	-	2.1	2.2	2.1
	パウダー流動性(sec)	8.5	-	-	-	-	9.5	13.0	14.0
	Tm(°C)	113	-	-	-	-	113	113	113
	MFR(g/10min)	1.5	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5
	n-デカン可溶部量(wt%)	1.5	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5

注1) ○:良好、△:やや不良、×:不良

注2) ○:ファウリングが認められないか極めて僅かに認められた。

△:ファウリングが僅かに認められた。

×:ファウリングが認められた。

[表 4]

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例 9
第1層 (前重合)	ポリエチレン重合量(g/g-cat)	10	2.5	10	100
	ポリエチレン重合時間(hr)	3	1	3	25
	ポリプロピレン重合量(g/g-cat)	—	—	—	—
	性状 <sup>注1)</sup>	良好	良好	良好	良好
第2層 (予重合)	ポリプロピレン重合量(g/g-cat)	250	250	250	250
	性状 <sup>注1)</sup>	良好	良好	良好	良好
最終 生成物	重合槽ファウリング	なし	なし	なし	なし
	Mw/Mn	2.1	2.1	2.1	2.2
	パウダー流動性(sec)	8.5	8.5	8.5	8.5
	Tm(°C)	113	113	113	113
	MFR(g/10min)	1.5	1.5	1.5	1.5
	ノルマルデカン可溶部量(wt%)	1.5	1.5	1.5	1.5

注1) ○:良好、△:やや不良、×:不良

## 【実施例 10】

予重合時に、ポリオキシアルキレングリコール(商品名:プルロニック L-72、旭電化工業(株)製、前記一般式[I']において、 $n=35$ 、 $m+p=12$ )を、固体触媒成分に対して 10 重量%添加した以外は実施例 6 と同様に行った。その結果、予重合時も、本重合時もファウリング現象は認められず、またいずれの重合時においても 10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダーは生成しなかった。実施例 6 の結果と併せて表 5 に結果を示した。

## 【比較例 13】

実施例 6 の前重合(これは実施例 3 の前重合と同一の重合である。)において、 $n$ -ヘプタンによる洗浄時に  $n$ -ヘプタン使用量を減ずると同時に洗浄回数を 1 回(触媒洗浄率=90%)にした以外は実施例 3 の前重合と同様に行った。この前重合体を使用して、実施例 6 に記載された予重合と本重合と全く同様な方法で予重合、続いて本重合を実施することを試みた。その結果、予重合時のファウリングは極めて多量であったため途中で予重合を停止せざるを得なかった。途中停止の段階で、予重合槽において生成した、10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダー量は全体ポリマーの 20 重量%を優に越えていた。実施例 6 の結果と併せて表 5 に結果を示した。

## [比較例 14]

実施例 6 の前重合において、n-ヘプタンによる洗浄時に n-ヘプタン使用量を減ずると同時に洗浄回数を 1 回とし(触媒洗浄率=90%)、予重合時に、ポリオキシアルキレングリコール(商品名:プルロニック L-72、旭電化工業(株)製、

5 前記一般式[I']において、 $n=35$ 、 $m+p=12$ )を、固体触媒成分に対して 10 重量%添加した以外は実施例 6 に記載された予重合と本重合と全く同様な方法で予重合、続いて本重合を実施した。その結果、予重合時のファウリングはある程度認められたが予重合を停止する事態までには陥らなかった(予重合時の 10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダー量は全ポリマーの 20 重量%程度であった)。続いて、本重合を実施したがファウリングが極めて多量認められたため、重合を停止せざるを得なかった。なお途中停止の段階で、本重合槽において生成した、10 メッシュスクリーンを通過しない凝集パウダー量は全体ポリマーの 20 重量%を優に越えていた。実施例 6 の結果と併せて表 5 に結果を示した。

[表 5]

項目	単位	実施例 6	実施例 10	比較例13	比較例14
触媒洗浄率 <sup>注1)</sup>	%	99	99	90	90
予重合時L-72添加量 <sup>注2)</sup>	wt%vsBare Cat	0	10	0	10
予重合温度	℃	30	30	30	30
予重合槽ファウリング*	—	無し	無し	有り*	有り
予重合槽凝集パウダー <sup>注3)</sup>	wt%	2	0	≥20*	20
第1本重合時のファウリング*	—	無し	無し	—	有り*
第1本重合槽凝集パウダー <sup>注3)</sup>	wt%	≤0.5	0	—	≥20*
第2本重合時のファウリング*	—	無し	無し	—	—
第2本重合槽凝集パウダー <sup>注3)</sup>	wt%	≤0.5	0	—	—

注1) 触媒洗浄率;

注2) L72;旭電化工業(株)製のプルロニックL-72

注3) 10メッシュスクリーン[目開き1.7mm]を通過しない凝集パウダーの、全体ポリマーに占める比  
なお上表中、\*印はファウリング量が多いため重合停止したことを示す。

**【実施例 11】****(1) 前重合 [P-1]**

実施例 1 の固体触媒成分の製造欄に記載した方法と全く同様な方法で調製した固体触媒成分 220g、トリエチルアルミニウム 202mL、n-ヘプタン 110L  
5 を内容量 200L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15~20℃に保ちエチレンを 3080g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去および n-ヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた予備重合触媒を精製 n-ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 2g/L となるよう、n-ヘプタンにより調整を行った。この前重合体は固体  
10 触媒成分 1g 当りポリエチレンを 10g 含んでいた。

**(2) 予重合 [P-2]**

内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 28kg/hr、水素を 3NL/hr、前記  
(1)で調整した前重合体の触媒スラリーを固体触媒成分として 4.4g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない滴液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.8MPa・G であつ  
15 た。

**(3) 本重合 [P-3a]**

得られたスラリーは内容量 1000L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 65kg/hr、水素を 10NL/hr で供給した。重合温度 66℃、圧力 2.6MPa・G で重合を行った。  
20

**(4) 本重合 [P-3b]**

更に、得られたスラリーは内容量 500L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 16kg/hr、水素を 7NL/hr、エチレンを 1.5kg/hr で供給した。重合温度 60℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行  
25 った。

**(5) ペレット化**

得られたポリプロピレン系ランダム共重合体を、前記の成形・加工方法 [a1] ペレット化法に準拠してペレット化を行った。

**(6) フィルム成形**



前記(5)で得られたペレットを、前記の成形・加工方法[a2]フィルムの成形方法に準拠してフィルムを作成した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表6に示した。

#### [比較例 15]

- 5 重合方法を以下の様に変えた以外は、実施例 11 と同様の方法で行った。実施例 11 と根本的に異なる点は、本重合[P-3a]を省略して予重合[P-2])から本重合[P-3b])に移行したことである。

##### 1) 予重合[P-2]

- 10 内容量 58L の管状重合器にプロピレンを 28kg/hr、水素を3NL/時間、触媒スラリーを固体触媒成分として 4.4g/hr、トリエチルアルミニウム 2.4mL/hr を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は 30℃であり、圧力は 2.7MPa・GGであった。

##### (2)本重合[P-3b]

- 15 得られたスラリーを内容量 1000L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを69kg/hr、水素を10NL/hr、エチレンを 1.6kg/hr で供給した。重合温度 60℃、圧力 2.6MPa・G で重合を行った。

- 20 更に、得られたスラリーは内容量 500L の攪拌器付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 10kg/hr、水素を 7NL/hr、エチレンを 0.6kg/hr で供給した。重合温度 50℃、圧力 2.5MPa・G で重合を行った。

このようにして得られたプロピレン系ランダム共重合体について、実施例 11 に記載した方法と同様にしてペレット化およびフィルム成形した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表6に示した。

#### 25 [比較例 16]

##### (1) 前重合[P-1]

10L の攪拌機付きオートクレーブ中に、窒素雰囲気下、精製 n-ヘプタン 7L、トリエチルアルミニウム 68mL、および比較例 3 に記載した方法と同様にして得た固体状チタン触媒成分を 170g 装入した後、プロピレンを 260g 導入し、温度

5℃以下に保ちながら、1 時間反応させた。

重合終了後、反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製 n-ヘプタンによる洗浄を 3 回行った。得られた前重合体を精製 n-ヘプタンに再懸濁して触媒供給槽に移し、固体状チタン触媒成分濃度で 1g/L となるよう、精製 n-ヘプタンにより調整を行った。この前重合体は固体状チタン触媒成分 1g 当りポリプロピレンを 10g 含んでいた。

## (2) 本重合[P-3b]

内容積 500L の攪拌機付き重合槽 1 に液化プロピレンを 300L を装入し、この液位を保ちながら、液化プロピレン 137kg/hr、前記(1)で調製した前重合体 1.9g/hr、トリエチルアルミニウム 5.0mL、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン 7.1mL/hr、エチレン 2.8kg/hr を連続的に供給し、温度 65℃で重合した。また水素は重合槽 1 の気相部の濃度を 4.0mol%に保つように連続的に供給した。

このようにして得られたプロピレン系ランダム共重合体について、実施例 11 に記載した方法と同様にしてペレット化およびフィルム成形した。

得られた重合体の一次性状値およびフィルムとしての物性を表 6 に示した。

[表 6]

			実施例11	比較例15	比較例16
GPC分子量分布			2	2	3.9
融点ピーク	ホモ1	(℃)	149	149	—
	ホモ2	(℃)	141	—	—
	ランダム1	(℃)	110	113	135
MFR		(g/10min)	7	7	7
ホモ重合量		(wt%)	49	3	0
ランダム重合量		(wt%)	51	97	100
パウダー(粒子)性状			○良好	○良好	○良好
TEM写真染色成分有無(≧3μm)			無し	無し	有り
nC <sub>10</sub> 可溶部量		(wt%)	1.8	1.5	10
Haze		(%)	1.1	1.1	0.9
ヒートシール強度 (120℃)		(N/15mm)	11.2	12	5
半結晶化時間 (105℃)		min	1.5	41	2.7

**【実施例 12】**

実施例 6 において、本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体 (A1); エチレン含量=1.5 重量%、融点=138℃、およびプロピレン系ランダム共重合体 (B1); エチレン含量=5.1 重量%、融点=115℃、をそれぞれ 50 重量部ずつブレンドした後、前記の成形・加工方法 [a1] のペレット化方法に準拠してペレットを作成した。得られたペレットについて前記の成形・加工方法 [a2] のフィルム作成方法に準拠して厚さ 30  $\mu\text{m}$  のフィルムを作成した。プロピレン系樹脂組成物の性状、並びにフィルム物性を表 7 に示した。

10 **【実施例 13】**

実施例 12 において使用したプロピレン系ランダム共重合体 (A1) および (B1) のブレンド比率を (A1):(B1)=30:70 に変更した以外は実施例 12 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 7 に示した。

15 **【実施例 14】**

実施例 12 で使用したプロピレン系ランダム共重合体 (A1)、および実施例 6 における本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られた、プロピレン系ランダム共重合体 (B2); エチレン含量=5.7 重量%、融点=110℃、を (A1):(B2)=50:50 のブレンド比率で行った以外は実施例 12 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 7 に示した。

**【実施例 15】**

実施例 6 における本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体 (A2); エチレン含量=0 重量%、融点=147℃、および実施例 12 で使用したプロピレン系ランダム共重合体 (B1) を、(A2):(B1)=20:80 のブレンド比率で行った以外は実施例 12 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 7 に示した。

**[比較例 17]**

実施例 12 で使用したプロピレン系ランダム共重合体 (A1) のみを 100 重量部で行った以外は実施例 12 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 7 に示した。

#### [比較例 18]

- 5 比較例 4 において、本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体 (A3); エチレン含量=1.4 重量%、融点=138℃、およびプロピレン系ランダム共重合体 (B3); エチレン含量=4.9 重量%、融点=115℃、をそれぞれ 50 重量部ずつブレンドして用いた以外は実施例 12 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて
- 10 測定した物性を表 7 に示した。

#### [比較例 19]

- 比較例 3 において、本重合時のエチレンおよび 1-ブテンフィード量を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体 (A4); エチレン含量=3.0 重量%、1-ブテン含量=1.8 重量%、融点=139℃のみを 100 重量部で行
- 15 った以外は実施例 12 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 7 に示した。

[表 7]

	(単位)	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例17	比較例18	比較例19
メタロセン化合物	—	m1	m1	m1	m1	m1	m2	ZN
成分A	融点	℃	138	138	138	147	138	138
	配分	重量%	50	30	50	20	100	50
成分B	融点	℃	115	115	110	115	—	115
	配分	重量%	50	70	50	80	—	50
MFR	g/10min	7	8	7	8	7	7	7
結晶化速度(105℃)	分	2.9	4.6	3.5	3.2	2.4	8.1	2.6
nC <sub>10</sub> 可溶部量	重量%	0.9	1.0	1.6	1.5	0.5	3.5	6.1
ヘイズ	初期	%	0.9	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7
	80℃、7日後	%	1.1	1.2	1.2	1.3	1	10.5
△ヘイズ	%	0.2	0.4	0.4	0.6	0.1	9.8	2.5
ヒートシール強度(120℃)	N/15mm	2.5	3	4.1	3.2	1.3	2.4	1.2

m1; ジフェニルメチレン(3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

m2; ジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ZN; チーグラ-ナッタ系触媒

**【実施例 16】**

実施例 6 における本重合時に 1-ブテンを共存させると同時にエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=4.5 重量%、1-ブテン含量=1.5 重量%、融点=115℃)を 100 重量部用いて、前記の成形・加工方法[a1]のペレット化方法に準拠してペレットを作成した。得られたペレットについて前記の成形・加工方法[a2]のフィルム作成方法に準拠して厚さ 30  $\mu\text{m}$  のフィルムを作成した。プロピレン系重合体ペレットの性状、並びにフィルム物性を表 8 に示した。

**【実施例 17】**

- 10 実施例 6 における本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=5.1 重量%、融点=115℃)100 重量部を用いた以外は実施例 16 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 8 に示した。

**【比較例 20】**

- 15 比較例 4 において、本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=5.2 重量%、融点=115℃、MFR=8g/10min)100 重量部を用いた以外は実施例 16 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 8 に示した。

20 **【比較例 21】**

- 比較例 3 において、本重合時のエチレンおよび 1-ブテンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=4.0 重量%、1-ブテン含量 2.5 重量%、融点=131℃)100 重量部を用いた以外は実施例 16 と同様に行った。得られたペレットおよびフィルムについて測定した物性を表 8 に示した。
- 25

【表 8】

		実施例16	実施例17	比較例20	比較例21
メタロセン化合物		m1	m1	m2	ZN
エチレン含量	重量%	4.5	5.1	5.2	4
ブテン含量	重量%	1.5	0	0	2.5
MFR	g/10min	8	7	8	7
融点	℃	115℃	115℃	115℃	131℃
半結晶化時間(105℃)	分	40	37	45	8
n-デカン抽出量	重量%	1.3	1.7	5.9	8
ヘイズ	初期	0.6	0.7	0.6	0.8
	80℃、7日後	1.4	1.6	38.1	4.1
△ヘイズ	%	0.8	0.9	37.5	3.3
ヒートシール強度(115℃)	N/15mm	7	7.2	6.8	1.5
ヒートシール温度 <sup>(注)</sup>	℃	115	114	118	127

m1;ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

m2;ジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ZN;チーグラナーナッタ系触媒

(注)ヒートシール強度7N/15mmを発現するために必要な最低ヒートシール温度

## 【実施例 18】

実施例 6 における本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更する

- 5 ことによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=5.1 重量%、融点=115℃)100 重量部用いて、前記の成形・加工方法[a1]のペレット化方法に準拠してペレットを作成した。

得られたペレットをプレス成形して、厚さ 0.4mm のシートを作成した。プレス

- 10 条件としては、予熱を 230℃、6 分間行い加圧して熔融シートを作成し、冷却は 30℃で 2 分間行った。シートを所定の大きさにカットし、ブルックナー社 KAROIV を用いて、一軸延伸を行った。延伸条件は、予熱を 90℃で 30 秒、0.6m/min の速度で一軸延伸を行った。延伸倍率は 5 倍である。上記のようにして得られたペレット物性およびフィルム収縮率についての結果を表 9 にまとめた。

## 15 【実施例 19】

実施例 18 で用いたプロピレン系ランダム共重合体 70 重量部に、石油樹脂(荒川化学製アルコン P-140)30 重量部を配合した樹脂組成物 100 重量部を

用いた以外は実施例 18 と同様に行った。得られたペレット物性およびフィルム収縮率についての結果を表 9 にまとめた。

#### [比較例 22]

- 5 比較例 4 において、本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=5.2 重量%、融点=115℃、MFR=2.3g/10min)100 重量部を用いた以外は実施例 18 と同様に行った。得られたペレット物性およびフィルム収縮率についての結果を表 9 にまとめた。

#### [比較例 23]

- 10 比較例 22 で用いたプロピレン系重合体 70 重量部に、石油樹脂(荒川化学製アルコン P-140)30 重量部を配合した樹脂組成物 100 重量部を用いた以外は実施例 18 と同様に行った。得られたペレット物性およびフィルム収縮率についての結果を表 9 にまとめた。

#### [比較例 24]

- 15 比較例 3 において、本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによって得られたプロピレン系ランダム共重合体(エチレン含量=4.0 重量%、融点=139℃)100 重量部を用いた以外は実施例 18 と同様に行った。得られたペレット物性およびフィルム収縮率についての結果を表 9 にまとめた。

#### [比較例 25]

- 20 比較例 24 で用いたプロピレン系ランダム重合体 70 重量部に、石油樹脂(荒川化学製アルコン P-140)30 重量部を配合した樹脂組成物 100 重量部を用いた以外は実施例 18 と同様に行った。得られたペレット物性およびフィルム収縮率についての結果を表 9 にまとめた。

[表 9]

		(単位)	実施例18	実施例19	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
メタロセン化合物		—	m1	m1	m2	m2	ZN	ZN
石油樹脂		% <sup>注)</sup>	—	30%	-	30%	-	30%
MFR		g/10min	2	—	2.3	—	2.2	—
融点		℃	115	—	115	—	139	—
Mw/Mn		—	2.1	—	2.2	—	4.5	—
n-デカン可溶部量		wt%	1.2	—	4.5	—	6.2	—
n-デカン可溶部の Mw/Mn		—	2.9	—	2.8	—	4.8	—
熱収縮率	90℃	%	40	50	37	46	25	40
	80℃	%	25	35	25	30	15	25
	60℃	%	7	10	6	8	6	7
自然収縮率	40℃	%	1.8	1.9	2.1	2.2	3.5	3.8

m1:ジフェニルメチレン(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

m2:ジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ZN:チーグラ-ナック系触媒

注)組成物中の含有率(重量%)を示す。(例えば、30%とはプロピレン系重合体70重量部に対して30重量部の石油樹脂がブレンドされたことを示す。)

## 【実施例 20】

- 実施例 1 における本重合時のエチレンフィード量等の重合条件を変更することによってプロピレン系ランダム共重合体(CXS=0.5 重量%、融点=136℃、MFR=15g/10min)を得た。このランダム共重合体を、単層キャスト成形機〔東芝機械(株)製 単層キャストフィルム成形機 SE-65-30〕にてフィルム成形すると同時に、フィルム表面(片面)にコロナ処理を施し表面処理単層フィルム成形体を得た。なお、樹脂の溶融温度は250℃、冷却ロール温度は12℃に設定した。また、フィルムの膜厚は 30  $\mu$ m、成形直後のフィルム表面張力は 45mN/m になるようにコロナ放電の強さを調整した。この表面処理単層フィルム成形体の表面張力の経時変化を測定した。結果を表 10 に示した。

## 【比較例 26】

- 比較例 3 において、本重合時のエチレンおよび 1-ブテンフィード量等の重合条件を変更することによってプロピレン系ランダム共重合体(CXS=6.6 重量%、融点=139℃、MFR=7g/10min)を得た。このランダム共重合体を実施



例 20 と同様にフィルム成形を行い、表面張力の経時変化を測定した。結果を表 10 に示した。

### [比較例 27]

比較例 3 において、本重合時のエチレンおよび 1-ブテンフィード量等の重合条件を変更することによってプロピレン系ランダム共重合体 (CXS=6.9 重量%、融点=136℃、MFR=15g/10min)を得た。このランダム共重合体を実施例 20 と同様にフィルム成形を行い、表面張力の経時変化を測定した。結果を表 10 に示した。

[表 10]

			実施例20	比較例26	比較例27
キシレン可溶部量(CXS)		wt%	0.5	6.6	6.9
融点 (Tm)		℃	136	139	136
MFR		g/10min	15	7	15
ヤング率 (23℃)	MD	MPa	930	700	680
	TD		860	710	670
	平均		895	705	675
	$\alpha \times T_m - 500$ 注1)		860	890	860
ヤング率 (60℃)	MD	MPa	200	160	140
	TD		170	150	150
	平均		185	155	145
	$\alpha \times T_m - 500$ 注1)		180	195	180
ヤング率 (100℃)	MD	MPa	80	40	30
	TD		60	40	40
	平均		70	40	35
	$\alpha \times T_m - 500$ 注1)		44	56	44
表面張力	成形直後 [=σ(0)]	mN/m	45	45	45
	1日後		44	43	43
	2日後		42	37	36
	3日後		42	37	36
	5日後		41	37	35
	7日後 [=σ(7)]		41	36	34
	13日後		40	35	34
	[σ(0) - σ(7)] / σ(0) 注2)		11	22	24

注1) (Eq-6) における右辺の値(計算値)。

なお、 $\alpha$  は測定温度に依存した比例定数であり、23℃で  $\alpha=10$ 、60℃で  $\alpha=5$ 、100℃で  $\alpha=4$ である。

注2) (Eq-5) における左辺の値(計算値)。

## 産業上の利用可能性

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、低融点かつ n-デカン可溶分が少ない(すなわち、低結晶性成分量が少ない)という特徴を有し、このプロピレン系ランダム共重合体からは、耐ブロッキング性、加熱処理後の透明性低下  
5 が少ない各種フィルム、シートおよび高透明性の射出成形品、ブロー成形品、インジェクションブロー成形品など各種の有用な成形体を得ることができる。

10

15

20

25

## 請求の範囲

## 1.

下記[1]～[4]の特性を同時に満たすプロピレン系ランダム共重合体。

- 5 [1] プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分(a)の濃度(Pa, mol%)、並びにエチレン(b)および炭素数が4～20である $\alpha$ -オレフィン(c)から選ばれる1種以上のオレフィンに由来する骨格濃度(Px, mol%)が以下の関係式(Eq-1)～(Eq-3)を満たす。

$$85 \leq Pa < 100 \quad \text{----- (Eq-1)}$$

10  $0 < Px \leq 15 \quad \text{----- (Eq-2)}$

$$Pa + Px = 100 \quad \text{----- (Eq-3)}$$

- [2] プロピレン系ランダム共重合体に含まれる、プロピレンに由来する骨格成分(a)の濃度(Pa, mol%)と、示差走査熱量計によって測定した融点(Tm)式(Eq-4)を満たす。

15  $135 - 4 \times (100 - Pa) < Tm < 165 - 4 \times (100 - Pa) \quad \text{----- (Eq-4)}$

- [3] 2,1-挿入および1,3-挿入の異種結合の合計量が0.2 mol%以下である。

- [4] n-デカン( $nC_{10}$ )に可溶な成分量が2.0 wt%以下である。

## 2.

- 融点(Tm)が140℃以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載  
20 のプロピレン系ランダム共重合体。

## 3.

前記プロピレン系ランダム共重合体が、最外殻に存在する第1表皮層[L1]、第1表皮層に内接する第2表皮層[L2]、および第2表皮層内部の核部[L3]から構成される、3層構造のプロピレン系重合体粒子であって、

- 25 核部[L3]の、金属酸化物染色後超薄切片の透過型電子顕微鏡(TEM)写真(倍率4000倍)において、粒子径が3  $\mu m$ 以上の染色成分が観測されないことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のプロピレン系ランダム共重合体。

## 4.

前記のプロピレン系重合体粒子の、  
第 1 表皮層 [L1] がポリエチレンであり、  
第 2 表皮層 [L2] の、DSC で測定される融点 (T<sub>m</sub>) が 130℃ 以上を満たすポリプロピレンであり、

- 5 核部 [L3] は、プロピレン単独重合体、又はプロピレン並びに、エチレンおよび炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンから得られる共重合体、

であることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載のプロピレン系重合体粒子。

## 5.

- 10 第 1 表皮層のポリエチレンの極限粘度 [ $\eta$ ] が 3(g/dl) 以上、密度が 910 (kg/m<sup>3</sup>) 以上であり、第 2 表皮層のポリプロピレンの極限粘度が [ $\eta$ ] が 0.5~5 (g/dl) 範囲にあるプロピレン系重合体粒子であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載のプロピレン系重合体粒子。

## 6.

- 15 次の三つの工程 [P-1]、[P-2] および [P-3] を、メタロセン触媒存在下で順次実施することを特徴とするプロピレン系重合体の製造方法。

工程 [P-1]; エチレンを重合して前重合体 [P<sub>1</sub>] を製造する工程。

工程 [P-2]; 5~40℃ の温度にて前記の前重合体 [P<sub>1</sub>] の存在下で、プロピレンを 50~20,000g/g-cat となる量を重合して予重合体 [P<sub>2</sub>] を製造する工程。

20 工程 [P-3]; 予重合体 [B] の存在下でプロピレン単独重合するか、またはプロピレン、並びにエチレンおよび炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる一種以上のオレフィンを共重合してプロピレン系重合体 [P<sub>3</sub>] を製造する工程。

- 25 7.

前記の工程 [P-1] で製造された前重合体 [P<sub>1</sub>] が、炭素数 5~12 の脂肪族炭化水素、または炭素数 5~12 の脂環族炭化水素で洗浄されていることを特徴とする請求の範囲第 6 項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

## 8.

前記の工程[P-1]、工程[P-2]および工程[P-3]から選ばれる少なくとも一つの工程が、下記一般式[I]で表わされるポリオキシアルキレン系化合物が共存下で行われることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。



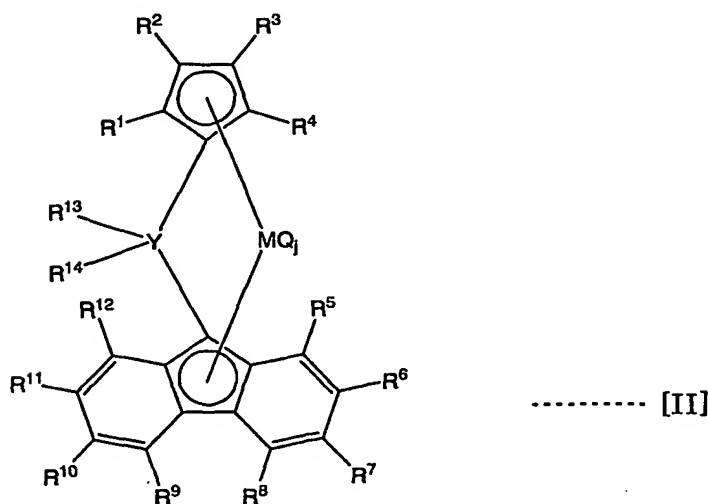
(上記一般式[I]において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基および炭素数1~20のアシル基から選ばれ、相互に同一でも異なってもよい。 $k$ は平均繰り返し単位数を表わし、1~100の範囲である。)

10 9.

前記の工程[P-2]が、管状反応器で実施されることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

10.

15 メタロセン触媒が、下記一般式[II]で表されるメタロセン化合物を必須成分として含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。



[上記一般式[II]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも

異なってもよい。M は第 4 族遷移金属であり、Y は炭素原子またはケイ素原子であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1 ～4 の整数である。]

5    **11.**

プロピレン系重合体が、請求の範囲第 1～5 項のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体であることを特徴とする請求の範囲第 6 項に記載のプロピレン系重合体の製造方法。

**12.**

- 10    請求の範囲第 1 項～第 5 項のいずれか 1 項に記載のプロピレンランダム共重合体を成形して得られる成形体。

**13.**

成形体が、シーラントフィルム、シュリンクフィルム、または金属蒸着フィルムであることを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載の成形体。

15

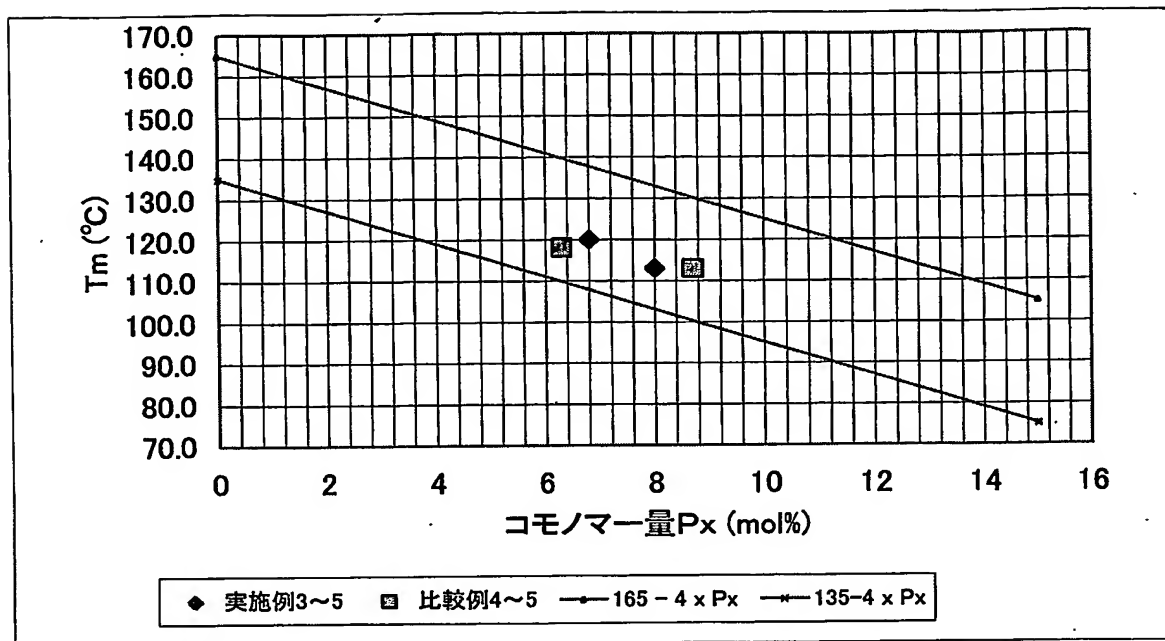
20

25

1/3

第 1 図

BEST AVAILABLE COPY



5

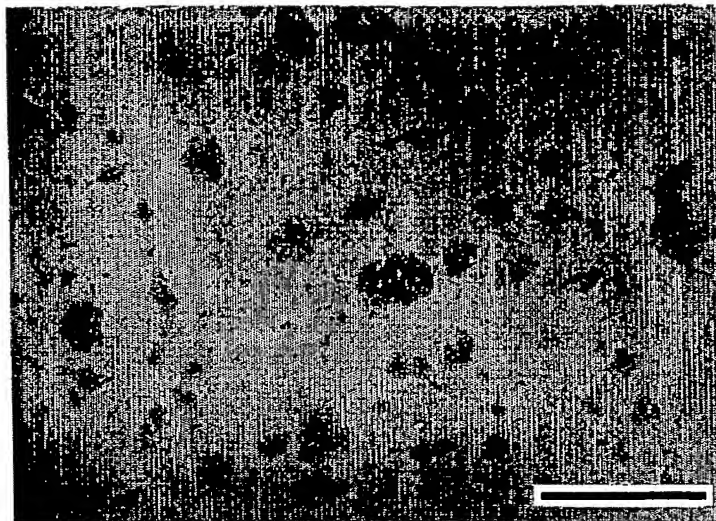
10

15

2/3

BEST AVAILABLE COPY

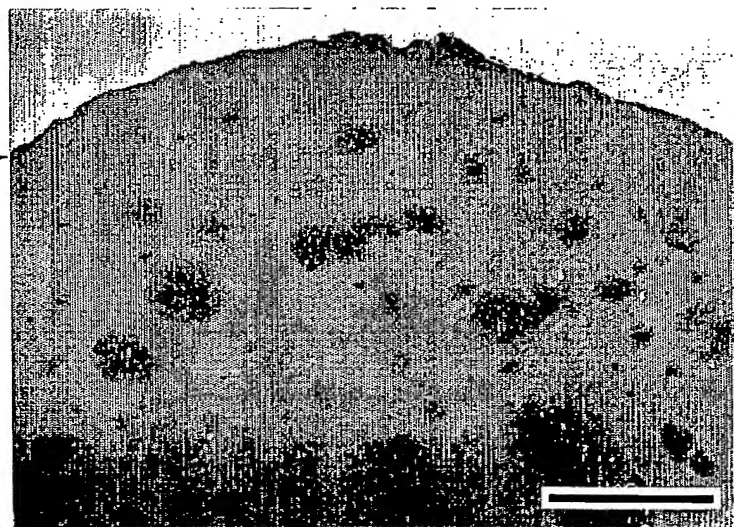
第 2 図



10  $\mu$  m

5

第 3 図



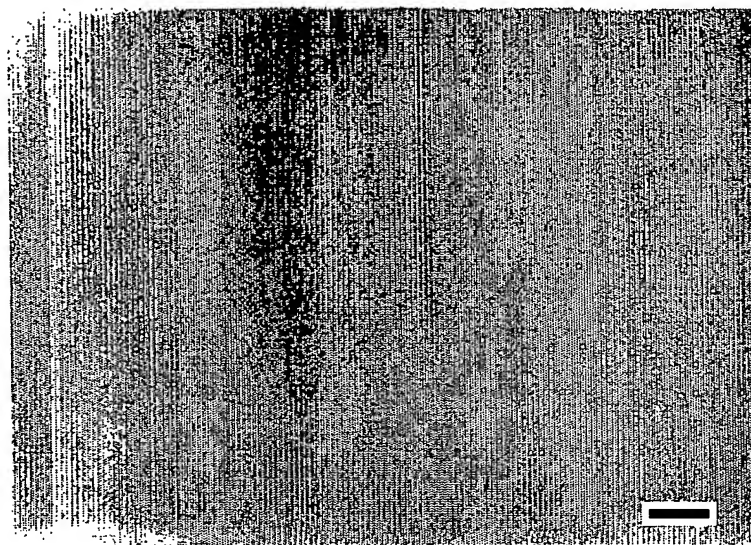
10  $\mu$  m



3/3

第 4 図

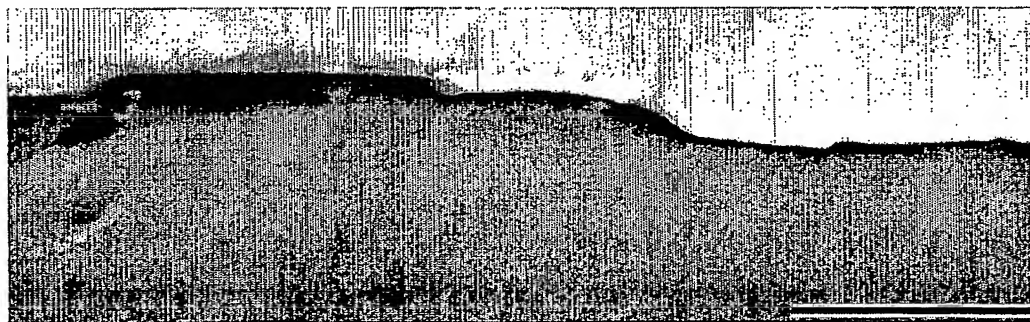
BEST AVAILABLE COPY



1  $\mu$  m

5

第 5 図



1  $\mu$  m

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012331

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F210/06, C08F4/64, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/60-4/70, C08F6/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2001/27124 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 April, 2001 (19.04.01), Claims 14 to 19; examples 25 to 36; page 223, lines 15 to 18 & CN 1327448 A & EP 1138687 A1 & KR 2001086089 A	1, 2, 12, 13
X	JP 11-349634 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0019]; example 1 (Family: none)	1, 12, 13
A	WO 2000/08080 A1 (Chisso Corp.), 17 February, 2000 (17.02.00), Claims & KR 2001030929 A & TW 475933 A & US 6337372 B1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 November, 2004 (04.11.04)Date of mailing of the international search report  
22 November, 2004 (22.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012331

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-57814 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 20 May, 1981 (20.05.81), Claims & CA 1142677 A & EP 27386 A1 & US 4316966 A	1-13
A	JP 2000-327707 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims; Par. Nos. [0003] to [0004] (Family: none)	8
A	JP 9-157320 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. Nos. [0001] to [0007] (Family: none)	8
A	JP 2-274703 A (Hoechst AG.), 08 November, 1990 (08.11.90), Claims; examples & AU 9051181 A & CA 2011879 A & EP 387690 A1 & US 5731254 A & ZA 9001844 A	10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/012331

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012331

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

This international application includes the following three inventions:

1. claims 1, 2, 12, 13
2. claims 3-5, 10, 11
3. claims 6-9

A group of inventions of claims 1, 2, 12 and 13 is disclosed in WO 2001/27124 A1, and therefore it has no technical feature that defines a contribution over the prior art.

In view of Examples 3 to 5 and Comparative Examples 4 and 5 of the description, it is considered that the use of a metallocene catalyst defined in the invention of claim 10 is essential to the production of propylene polymer particles of the invention of claims 3-5.

Accordingly, there is no technical relationship between a group of inventions of claims 6-9 which is not specified in the metallocene catalyst and a group of inventions of claims 3-5 involving one or more of the same or corresponding special technical features.

Such being the case, the above three groups of inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 210/06, C08F 4/64, C08J 5/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70, C08F6/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2001/27124 A1 (三井化学株式会社), 2001. 04. 19, 請求の範囲14-19, 実施例25-36, 223頁15-18行 &CN 1327448 A &EP 1138687 A1 &KR 2001086089 A	1, 2, 12, 13
X	JP 11-349634 A (三菱化学株式会社), 1999. 12. 21, 請求の範囲, 【0001】, 【0019】, 実施例1 (ファミリーなし)	1, 12, 13
A	WO 2000/08080 A1 (チッソ株式会社), 2000. 02. 17, 請求の範囲 &KR 2001030929 A &TW 475933 A &US 6337372 B1	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 56-57814 A (三井石油化学工業株式会社), 1981. 05. 20, 特 許請求の範囲 &CA 1142677 A &EP 27386 A1 &US 4316966 A	1-13
A	JP 2000-327707 A (三井化学株式会社), 2000. 11. 28, 特許請求 の範囲, 【0003】 - 【0004】 (ファミリーなし)	8
A	JP 9-157320 A (三井石油化学工業株式会社), 1997. 06. 17, 特 許請求の範囲, 【0001】 - 【0007】 (ファミリーなし)	8
A	JP 2-274703 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト), 1990. 11. 08, 特許請求の範囲, 実施例 &AU 9051181 A &CA 2011879 A &EP 387690 A1 &US 5731254 A &ZA 9001844 A	10

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

別紙参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



## 第III欄の続き

この国際出願には、次の3つの発明が含まれている。

1. 請求の範囲1, 2, 12, 13
2. 請求の範囲3～5, 10, 11
3. 請求の範囲6～9

請求の範囲1, 2, 12, 13に係る発明は WO 2001/27124 A1 に記載されており、これらは先行技術に対して貢献する技術的特徴を有していない。

また、明細書の実施例3～5, 比較例4, 5の記載からみて、請求の範囲3～5に係る発明のプロピレン系重合体粒子を製造するためには、請求の範囲10に係る発明で定義されるメタロセン触媒を使用することが必須であると考えられる。

そうすると、メタロセン触媒が特定されていない請求の範囲6～9に係る発明と、請求の範囲3～5に係る発明との間には、同一の又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係はない。

したがって、上記3つの発明群は、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。